DEC 2 6 1935

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

30. BAND HEFT 4 NOVEMBER 1935

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

physik. Chem. (B)

Inhalt.

Seite

Klaus Clusius und *Ernst Bartholomé*, Calorische und thermische Eigenschaften des kondensierten schweren Wasserstoffs. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 8. 35) 237

Klaus Clusius und *Ernst Bartholomé*, Die Entropie des schweren Wasserstoffs. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 7. 8. 35) 258

Heinz Gutschmidt und *Klaus Clusius*, Über kritische Explosionsgrenzen bei der Oxydation von Kohlenoxysulfid und Monosilan. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 8. 35) 265

J. Arvid Hedvall und *Rune Hedin*, Ferromagnetische Umwandlung und katalytische Aktivität. IV. Hydrierung von CO und C_2H_4 über Nickel und CO_2-Bildung aus CO über der HEUSLER-Legierung $MnAlCu_2$. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 9. 35) 280

Karl Wirtz, Die Austauschgleichgewichte zwischen Deuterium und Ammoniak. (Eingegangen am 5. 10. 35) 289

O. Burkard, Studien zum RAMAN-Effekt. XLIX. Das Gemisch $PCl_3 + PBr_3$. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 22. 9. 35) 298

K. W. F. Kohlrausch, Studien zum RAMAN-Effekt. L. Das Schwingungsspektrum von Benzol. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 22. 9. 35) . . . 305

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Franz Karl Münzberg, Austauschversuche mit organischen Verbindungen und schwerem Wasser. (Eingegangen am 12. 10. 35.)

Werner Kuhn, Absolute Konfiguration der Milchsäure. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 10. 35.)

Günther Briegleb, Die Bedeutung nichtlokalisierter Bindungen („p-Elektronen-Wolke") aromatischer Kohlenwasserstoffe bei deren Molekülverbindungsbildung mit Dipolmolekülen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 10. 35.)

Hans Sachsse, Der thermische Zerfall des Äthans. I. Die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls in 2 CH_3 bzw. C_2H_4 und H_2. (Eingegangen am 22. 10. 35.)

Hans Sachsse, Der thermische Zerfall des Äthans. II. Stossausbeute bei der Aktivierung und mittlere Lebensdauer im aktivierten Zustand. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 10. 35.)

F. Patat und *H. Sachsse*, Über das Auftreten von Radikalen beim thermischen Zerfall organischer Moleküle. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 22. 10. 35.)

F. Arndt und *B. Eistert*, Über den Resonanz- und „Zwischenstufen"-Begriff bei organischen Substanzen mit mehrfachen Bindungen und die Elektronenformeln. (Eingegangen am 21. 10. 35.)

Lester W. Strock, Ergänzung und Berichtigung zu: „Kristallstruktur des Hochtemperatur-Jodsilbers α-$Ag\,I$". (Eingegangen am 24. 10. 35.)

N. P. Badenhuizen jr., Abhandungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXV. Weitere Beobachtungen über die Blöckchenstruktur der Stärkekörner. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 10. 35.)

G. Kortüm, Das optische Verhalten gelöster Ionen und seine Bedeutung für die Struktur elektrolytischer Lösungen. II. Die optische Drehung des Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumions. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 11. 35.)

Paul Rahlfs, Über die kubischen Hochtemperaturmodifikationen der Sulfide, Selenide und Telluride des Silbers und des einwertigen Kupfers. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 10. 35.)

Calorische und thermische Eigenschaften des kondensierten schweren Wasserstoffs.

Von

Klaus Clusius und **Ernst Bartholomé.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 35.)

Experimenteller Teil: 1. Reindarstellung von D_2. 2. Apparatur zur Messung der Verdampfungswärme. 3. Anordnung zur Messung von Mol- und Schmelzwärme. 4. Ermittelung der Schmelzkurve. 5. Bestimmung des Molvolumens.

Die Ergebnisse werden am besten mit denen für H_2 direkt verglichen:

	D_2	H_2
Verdampfungswärme bei 194·5 mm Hg . . .	302·3 cal	219·7 cal
Sublimationswärme am absoluten Nullpunkt.	274·0 cal	183·4 cal
Schmelzwärme	47·0 cal	28·0 cal
Θ-Wert nach DEBYE (für C_p).	89°	91°
Schmelztemperatur	18·65° abs.	13·95° abs.
Neigung der Schmelzkurve am Tripelpunkt .	40·5 kg/cm²	30·3 kg/cm²
$v_{\text{flüssig}}$ am Tripelpunkt.	23·14 cm³	26·15 cm³
Δv am Tripelpunkt	2·66 cm³	2·83 cm³
v_{fest} am Tripelpunkt	20·48 cm³	23·31 cm³
Nullpunktsenergie des Gitters	~215 cal	~305 cal.

Diskussion: Es bestehen sehr beträchtliche Unterschiede zwischen den beiden Isotopen, die nach den bisherigen Anschauungen nicht vorhanden sein sollten. Es wird gezeigt, dass alle Unterschiede durch die Annahme gleicher zwischenmolekularer Kräfte, aber verschiedener Nullpunktsenergie und verschiedener Anharmonizität der Gitterschwingungen gedeutet werden können.

Durch die Entdeckung des schweren Wasserstoffes und seine Reindarstellung ist die Möglichkeit gegeben, die Eigenschaften zweier isotoper Elemente direkt miteinander zu vergleichen. Die Massendifferenz zweier Isotope bedingt einen entsprechenden Unterschied in der Nullpunktsenergie der Gitterschwerpunktsbewegung, wodurch eine Reihe von Eigenschaften beeinflusst werden. Es ist als ein glücklicher Umstand zu bezeichnen, dass beim Wasserstoff der extreme Massenunterschied von 100% auftritt[1]). Der Einfluss der Nullpunktsenergie muss daher besonders auffällig hervortreten. Für konden-

[1]) Nur durch Triterium (H^3 oder T), das aber zunächst noch nicht in Substanz zugänglich ist, wird das Massenverhältnis $H : D = 1 : 2$ übertroffen.

sierten Wasserstoff gilt dies um so mehr, als sein Existenzbereich im Gebiete sehr tiefer Temperaturen liegt. Je kleiner aber der Betrag von $k \cdot T$ gegenüber dem Absolutbetrag der Nullpunktsenergie ist, um so mehr muss letztere ins Gewicht fallen.

Unsere Kenntnisse vom flüssigen und festen schweren Wasserstoff waren bislang noch sehr spärlich. Bis auf einige Dampfdruckmessungen und die Lage des Schmelzpunktes fehlten alle direkten experimentellen Unterlagen[1]).

Wir haben uns bemüht, diese Lücke auszufüllen. Dazu wurden an festem und flüssigem D_2 Messungen der Verdampfungswärme, der Molwärme, der Schmelzwärme, der Schmelzdruckkurve und des Molvolumens ausgeführt. Dabei haben wir neue Resultate erhalten, die für die Beurteilung unserer Vorstellungen vom festen Zustand von Wert sind und über die im folgenden berichtet wird.

Experimenteller Teil.

1. Ausgangsmaterial[2]).

Die Herstellung des reinen schweren Wasserstoffes geschah nach den kürzlich erwähnten Gesichtspunkten durch Elektrolyse von D_2O und Ausfrieren des Sauerstoffes mit flüssigem Wasserstoff[3]). Die Einzelheiten sind schon an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden[4]). Das benutzte Gas hatte einen Gehalt von mindestens 99·7 % D_2, der Rest bestand aus HD. Diese Reinheit genügte für unsere Zwecke vollauf. Die untersuchten Eigenschaften des D_2 sind nämlich den betreffenden des HD grössenordnungsmässig gleich. Da ferner HD und D_2 aller Voraussicht nach lückenlose Mischkristalle geben, wird ein merklicher Fehler durch die Anwesenheit der kleinen HD-Menge nicht bedingt. Insgesamt standen nur etwa 6·5 Liter D_2

[1]) Scott, R. B., Brickwedde, F. G., Urey, H. C. und Wahl, M. H., J. chem. Physics **2** (1934) 454. Lewis, G. N. und Hanson, W. T., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1001. In der erstgenannten, sehr lesenswerten Arbeit werden eine Reihe von Schlüssen gezogen, die sich mit den von uns unabhängig benutzten Erklärungen über den Einfluss der Nullpunktsenergie und Anharmonizität auf die Eigenschaften des kondensierten D_2 weitgehend decken (Clusius, K. und Bartholomé, E., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, III. Folge **1** (1934) 29). Siehe auch H. C. Urey, Nobelvortrag, Angew. Ch. **48** (1935) 315. [2]) Herrn Direktor Dr. Suchy aus Bitterfeld danken wir auch an dieser Stelle herzlichst für die uns mehrfach überlassenen Mengen an D_2O angereichertem Ausgangswassers. [3]) Clusius, K. und Bartholomé, E., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 162. [4]) Clusius, K. und Bartholomé, E., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, III. Neue Folge **1** (1934) 29.

zur Verfügung, mit denen alle beabsichtigten Messungen durchgeführt werden mussten.

Um ein Kriterium für die Reinheit unseres schweren Wasserstoffes zu haben, führten wir einen Vergleich der Dampfdrucke des D_2 und H_2 am Siedepunkt des letzteren durch. Wir fanden

	H_2	D_2
Barometerstand: 744·9 mm Hg	$= 20{\cdot}31_2°$ abs.[1])	253·4 mm Hg

Ureys Temperaturen liegen gegen die von uns benutzte Leidener Skala um $\sim 0{\cdot}025°$ zu niedrig, so daß seine D_2-Dampfdruckformel zum Zweck eines Vergleiches für 20·33 ° abs. angewendet werden muss. Sie liefert dann einen Sollwert von $253{\cdot}3_7$ mm Hg, so dass eine sehr gute Übereinstimmung in der Reinheit von Ureys und unserem D_2 besteht.

2. Apparatur zur Messung der Verdampfungswärme.

Es wurde ein Verdampfungscalorimeter mit elektrischer Heizung benutzt; die Einzelheiten sind bereits von uns beschrieben worden[2]). Hier sei nur erwähnt, dass die Möglichkeit von Siedeverzügen ausgeschlossen war, dass eine etwaige Änderung der Zusammensetzung des Kondensates beim Versuch wegen der Anwesenheit von $3^0/_{00}$ HD das Ergebnis unbeeinflusst lässt und dass die Vergrösserung des Dampfvolumens im Calorimeter infolge des Absinkens des Flüssigkeitsspiegels berücksichtigt wurde. Die Wärmeverluste wurden durch Variation der elektrischen Heizdichte ermittelt; die Extrapolation auf unendlich grosse Verdampfungsgeschwindigkeit liefert dann den richtigen Wert. Es sei ausdrücklich hervorgehoben, dass die Methode der meisten Autoren, die Wärmeverluste während der Verdampfung mit Heizung denen ohne Heizung gleichzusetzen, einen prinzipiellen Fehler bedingt[3]).

Die Verdampfungswärme wurde nur bei einer Temperatur bestimmt, und zwar bei einem Dampfdruck von 194·5 mm Hg, entsprechend 19·65° abs.

3. Apparatur für Molwärme uud Schmelzwärme.

Diese Grössen wurden nach der Methode des Vakuumcalorimeters ermittelt, wobei eine bekannte elektrische Energiemenge dem Calori-

[1]) Nach Keesom, W. H., Byl, A. und v. d. Horst, H., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 217a. [2]) Clusius, K. und Bartholomé, E., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, III. Neue Folge 1 (1935) 49. [3]) Siehe darüber A. Eucken in Handb. d. Exp.-Phys., Bd. VIII, Energie- u. Wärmeinhalt. S. 530.

meter zugeführt und die dadurch bewirkte Temperaturerhöhung gemessen wird[1]). Die Berücksichtigung verschiedener Korrekturen und Fehlerquellen haben wir bereits beschrieben[2]); die von uns benutzte Anordnung zur Erreichung der Ausgangstemperatur von 10° abs. wird gelegentlich in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden.

4. Versuchsanordnung für die Schmelzdruckkurve.

Es bestand von vornherein die Absicht, die Versuche auf verhältnismässig niedrige Drucke zu beschränken. Dazu zwang uns auch schon die für unser Vorhaben recht geringe Substanzmenge. Die Versuche wurden vor allem unternommen, um aus der Anfangsneigung der Schmelzkurve, der Schmelzwärme und dem Molvolumen des flüssigen D_2 einen brauchbaren Wert für die Dichte der festen Substanz am Tripelpunkt mit Hilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung zu errechnen.

Zur Festlegung der Schmelzkurve fester Gase wurde bisher fast ausschliesslich die Methode der „verstopften Kapillare" von K. ONNES[3]) benutzt. Kürzlich hat BRIDGMAN[4]) die Methode der „Kolbenverschiebung" angewendet, die beim Schmelzen infolge der Volumendifferenz der beiden Phasen eintritt. Wir haben ein anderes Verfahren benutzt, das sehr genau die Lage der Schmelzkurve liefert und dem Einwand von BRIDGMAN[4]) nicht unterliegt. Als Kriterium

---

[1]) Zur Temperaturmessung diente ein Bleiwiderstandsthermometer. Wie brauchbar die von uns benutzte Temperaturskala in dem fraglichen Gebiet ist, geht am besten aus der guten Übereinstimmung der C_p-Daten für Zink und Silber hervor, die einmal mit Hilfe des *Pb*-Thermometers von uns, andererseits später mit anderen Thermometern in Leiden gemessen wurden: *Zn* (CLUSIUS, K. und HARTECK, P., Z. physik. Chem. **134** (1928) 243 und KEESOM, W. H. und v. D. ENDE, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 219b); *Ag* (EUCKEN, A., CLUSIUS, K. und WOITINEK, H., Z. anorg. allg. Chem. **203** (1931) 40 und KEESOM, W. H. und KOK, J. A., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 219d). [2]) CLUSIUS, K. und BARTHOLOMÉ, E., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, III. Neue Folge **1** (1934) 29. [3]) ONNES, H. K. und VAN GULIK, W., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 184a. [4]) BRIDGMAN, P. W., Proc. Amer. Acad. of Arts and Sci. **70** (1935) 1. Diese Arbeit wurde uns erst nach Fertigstellung unserer Versuche bekannt. BRIDGMAN unterzieht die Methode der verstopften Kapillare einer scharfen Kritik, indem er darauf hinweist, dass die dabei auftretenden Scherungskräfte im festen Körper den Schmelzpunkt herabsetzen müssen. Infolgedessen wird der Schmelzpunkt besonders bei hohen Drucken zu niedrig gefunden. Indessen dürfte diese Störung erst bei Drucken über 500 kg/cm² beträchtlich sein.

für das Eintreten des Gefrierens wird dabei das Freiwerden der Schmelzwärme[1]) benutzt.

Die Anordnung hat das Aussehen der Fig. 1. Der schwere Wasserstoff wird zunächst mit Hilfe von festem Wasserstoff in das Stahlrohr *St* kondensiert und dann durch Verdampfen auf etwa 50 Atm. Druck gebracht. Durch das Ventil V_2 strömt er dann durch eine 0·5 mm enge Kapillare in ein kupfernes Röhrchen *Cu* von 70 mm Länge (10 mm Aussendurchmesser bei 1 mm Wandstärke). Der untere Teil wird von einem dünnwandigen Kupfergefäss umschlossen, das durch eine 2 mm weite Kapillare mit dem linken Teil der Apparatur in Verbindung steht. Das Kupfergefäss hängt wieder in einer evakuierbaren Messingbüchse in flüssigem Wasserstoff.

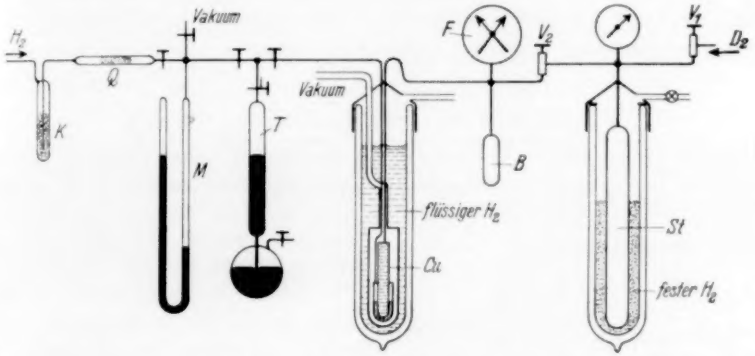

Fig. 1. Apparatur zur Festlegung der Schmelzkurve des schweren Wasserstoffes.

Um den schweren Wasserstoff, der sich in dem inneren Kupferrohr kondensiert, auf höheren Druck zu bringen, wird das kleine Stahlgefäss *B* von 5 cm³ Inhalt mit flüssigem Wasserstoff gekühlt, wobei sich aus dem Vorrat in *St* ein Teil verflüssigt. Schliesst man dann das Ventil V_2, so konnten Drucke bis 130 Atm. durch Verdampfen des in *B* vorrätigen Kondensates mit der uns zur Verfügung stehenden D_2-Menge erreicht werden. Der Druck wurde in einem genauen Doppelfedermanometer *F* von Schaefer & Budenberg auf $\pm 0{\cdot}1$ kg/cm² abgelesen.

Der linke Teil der Anordnung dient zur Reinigung gewöhnlichen Bombenwasserstoffes. Er streicht durch ein Quecksilberventil, dann durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Kohlerohr *K* und ein glühendes *Pd*-Asbestrohr *Q*. Die Behandlung mit dem Katalysator ist unbedingt notwendig, um sicher zu sein, dass „normaler Wasserstoff" (Para H_2 : Ortho $H_2 = 1:3$) die Reinigungsapparatur verlässt. Der Wasserstoff konnte dann mit einer Töpler-Pumpe *T* in das äussere Kupfergefäss gedrückt und dort kondensiert werden.

[1]) Von anderer Seite wurde der beim Schmelzen auftretende Verbrauch an Schmelzwärme als Kriterium benutzt, um die kristallisierte Natur des festen Heliums darzutun (Simon, F., Ruhemann, M. und Edwards, W. A. M., Z. physik. Chem. (B) **6** (1929) 62).

Um einen Punkt der Schmelzkurve zu ermitteln, wurde ein bestimmter Druck über dem schweren Wasserstoff an dem Manometer F eingestellt. In dem äusseren Kupfergefäss waren etwa 1 Liter gasförmiger Wasserstoff kondensiert, dessen Dampfdruck an dem Manometer M auf $\pm 0{\cdot}1$ mm Hg abgelesen wurde. Mit der TÖPLER-Pumpe wurden nun schrittweise je 50 cm^3 H_2 abgepumpt und in die Atmosphäre gelassen. Dadurch wurde der flüssige Wasserstoff im äusseren Kupfergefäss zum Verdampfen gebracht, so dass die Temperatur des ganzen Systems sank. Entsprechend stellte sich der Dampfdruck am Manometer M ein. Nach jedem Kolbenzug stieg die Temperatur, also auch der Dampfdruck, infolge der Wärmezuleitung durch die Verbindungskapillaren langsam wieder an.

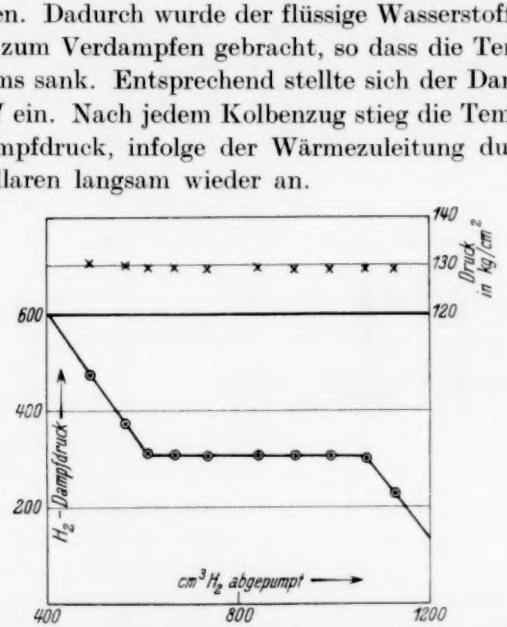

Fig. 2. Festlegung eines Schmelzpunktes bei höherem Druck mit der Anordnung von Fig. 1. (Im Druckgefäss befand sich im vorliegenden Falle H_2.)

In dem Augenblick aber, wo die Schmelztemperatur des D_2 erreicht war, blieb der Dampfdruck scharf stehen. Die entzogene Wärme diente jetzt nicht mehr zur Abkühlung des Systems, sondern brachte einen Teil des D_2 im inneren Röhrchen zum Kristallisieren. Die Wand dieses Röhrchens bedeckte sich dabei mit einer dünnen Schicht von festem D_2 und die von oben einströmende Wärme wurde durch Schmelzen des Erstarrten kompensiert. Durch weitere Kolbenzüge überzeugte man sich, dass wirklich die Schmelztemperatur erreicht war.

Die obige Fig. 2 gibt eine Vorstellung vom Verlauf eines Versuches. Auf der Abszisse sind die Kubikzentimeter abgepumptes H_2-Gas, auf der linken Ordinate der am Hg-Manometer M abgelesene

Dampfdruck und auf der rechten Ordinate der am Metallmanometer F abgelesene Druck eingezeichnet. Das scharfe Einsetzen des Gefrierens ist deutlich zu sehen. Infolge der Abnahme des spezifischen Volumens bei der Erstarrung sinkt der Druck am Manometer F langsam ab; ganz entsprechend fällt etwas der Druck am Hg-Manometer.

Fehlerquellen sind bei dieser Art der Schmelzkurvenermittelung nicht ersichtlich. Infolge der geringen Viscosität des D_2 folgt der Druck im Schmelzraum sehr schnell jeder äusseren Änderung trotz der kapillaren Verbindung. Die Temperatur konnte infolge der grossen Empfindlichkeit des H_2-Dampfdruckthermometers auf 0·002° genau angegeben werden[1]). Die von uns verwendeten H_2-Drucke waren stets so hoch, dass der KNUDSEN-Effekt keine störende Rolle mehr spielte.

5. Molvolumenbestimmung für flüssigen D_2.

Um das Molvolumen der Flüssigkeit zu ermitteln, wurde ein kleines Pyknometer P in ein DEWAR-Gefäß mit flüssigem Wasserstoff eingebaut (Fig. 3). Das Pyknometer lief in eine Kapillare aus, auf der eine feine Marke bei Ma ringförmig eingeätzt war. Die Beobachtung geschah durch den Sichtstreifen des DEWAR-Gefässes hindurch.

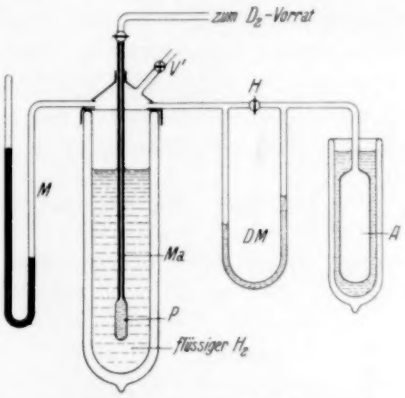

Fig. 3. Anordnung zur Bestimmung des Molvolumens des flüssigen D_2.

Pyknometer und Kapillare waren aus Jenaer Glas 16^{III} gefertigt, dessen Ausdehnungskoeffizient in dem gesamten in Frage kommenden Temperaturbereich bekannt ist[2]). Das Volumen bis zur Marke wurde durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt. Es betrug 4·2823 cm³ bei 13·5° C, entsprechend $4{\cdot}265_6$ cm³ bei 20° abs. Die Temperaturabhängigkeit des Volumens bei 20° abs. war zu vernachlässigen.

Die Temperatur des Bades wurde durch genaue Einstellung des H_2-Dampfdruckes bestimmt und konstant gehalten[3]). Der Dampfdruck wurde an dem weitschenkligen Manometer M, das direkt mit dem Raum über dem Bade kommunizierte, an einem Spiegelmasstab auf $\pm 0{\cdot}1$ mm Hg genau abgelesen. Da die Messungen innerhalb von 8 Stunden erledigt waren, erschien eine Korrektur für die zunehmende Anreicherung des Bades an Parawasserstoff nicht notwendig.

[1]) Berechnet nach KEESOM, W. H., BYL, A. und v. D. HORST, H., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 217a. [2]) KEESOM, W. H. und BYL, A., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 203a. [3]) Temperaturbestimmung wieder nach KEESOM, W. H., BYL, A. und v. D. HORST, H., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 217a.

Die Druckkonstanz wurde durch genaue Regulation mit einem feinen Drosselventil V' unter gleichzeitiger Beobachtung des Öldifferentialmanometers DM erreicht. Zur groben Einstellung des Dampfdruckes wurde zunächst der Ausgleichshahn H geöffnet und nach Erreichen des gewünschten Wertes geschlossen. Die künstliche Atmosphäre A von etwa 1 Liter Inhalt befand sich in einem mit Wasser gefüllten DEWAR-Gefäss, um Schwankungen der Zimmertemperatur auszuschalten. Der Druck ließ sich mit dieser einfachen Vorrichtung bequem auf $\pm 1{\cdot}5$ mm Öl entsprechend $\pm 0{\cdot}1$ mm Hg konstant halten.

Die gesamte Anordnung war an den Vorratskolben mit D_2 angeschlossen, der in Verbindung mit einem Manometer zur volumenometrischen Ermittelung der eingefüllten D_2-Menge benutzt wurde. Das Pyknometer wurde bis zur Marke mit flüssigem D_2 — der als vollständig farblose, trübungsfreie Flüssigkeit erschien — unter genauer Dampfdruckkontrolle des Bades gefüllt. Die letzte Einstellung erfolgte am besten nach Schliessen des Pyknometerhahnes durch eine geringe Dampfdruckänderung des Bades; gleichzeitig wurde die in das Pyknometer übergetretene Molmenge ermittelt.

Ergebnisse.

1. Die Verdampfungswärme.

Die Ergebnisse unserer Versuche für drei verschiedene Verdampfungsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei zu kleinen Geschwindigkeiten ergaben sich Werte, die um 2 bis 3% streuten; bei zu grossen wurde der Standarddruck von 194·5 mm Hg infolge der Drosselwirkung des Dampfabzugsrohres überschritten, so dass teilweise Kondensation im Dampfabzugsrohr eintrat.

Tabelle 1. Verdampfungswärme des D_2 bei $19{\cdot}6_5°$ abs.

Vers. Nr.	Energiedichte cal/sec	Heizdauer in sec	Mole verdampft (korrig.)	Verdampfungswärme cal/Mol (unkorrig. für Wärmeverluste)
4	$0{\cdot}01701_9$	$1268{\cdot}9$	$0{\cdot}07219$	$299{\cdot}1$
5		$1271{\cdot}_9$	$0{\cdot}07236$	$299{\cdot}1$
2	$0{\cdot}03829_1$	$514{\cdot}9_6$	$0{\cdot}06568$	$300{\cdot}2$
3		$658{\cdot}5_0$	$0{\cdot}08386$	$300{\cdot}7$
1		$458{\cdot}0_0$	$0{\cdot}05820$	$301{\cdot}3$
6	$0{\cdot}07120_1$	$341{\cdot}2_2$	$0{\cdot}08060$	$301{\cdot}4$
7		$335{\cdot}4_0$	$0{\cdot}07910_5$	$301{\cdot}9$
8		$311{\cdot}3_4$	$0{\cdot}07355$	$301{\cdot}4$

Um die wahre Verdampfungswärme zu erhalten, trugen wir die Ergebnisse als Funktion der reziproken Heizdichte auf. Die durch die Messpunkte gelegte Gerade schnitt die Ordinate bei 302·3 cal; dieser Wert entspricht der Verdampfungswärme für unendlich schnelle Verdampfung, wobei alle Wärmeverlustkorrekturen verschwinden.

Somit beträgt die Verdampfungswärme des realen schweren Wasserstoffes beim Sättigungsdruck von 194·5 mm Hg, entsprechend $19·6_5°$ abs.[1]):

$302·3 \pm 0·6$ cal/Mol.

2. Die Molwärmen.

Die Ergebnisse für die spezifische Wärme sind in Tabelle 2 niedergelegt. Dabei bezeichnet c_g die Wärmekapazität des gefüllten, c_k die des leeren Calorimeters, der Betrag c_d berücksichtigt die Verdampfungskorrektur; in der vorletzten Spalte ist die Molwärme C_p des festen D_2 bei konstantem Druck bzw. die Molwärme der Flüssigkeit im Sättigungszustande C_s angegeben. In der letzten Spalte sind für die tiefsten Temperaturen die DEBYEschen Θ-Werte aufgeführt, die aus den C_p-Werten ermittelt wurden, da die zur Umrechnung auf C_v notwendigen Daten leider noch nicht bekannt sind.

Tabelle 2. 1 Mol = 4·0272 g D_2 (0·2929$_8$ Mole D_2 untersucht).

Versuch	$T°$ (abs.)	c_g cal	c_k	c_d	C_p bzw. C_s	Θ_D
16	$10·4_4$	0·264	0·019	—	$0·83_5$	83
8	$10·7_9$	0·263	0·020	—	0·83	86
17	$11·9_2$	0·303	0·025	—	0·95	90
1	$12·4_1$	0·342	0·027	—	$1·07_5$	89
9	$12·5_1$	0·343	0·028	—	$1·07_5$	90
18	$13·8_0$	0·443	0·035	0·012	1·39	88·5
2	$14·2_5$	0·484	0·038	0·020	1·45	89
10	$14·5_0$	0·507	0·040	0·025	1·51	89
19	$15·6_4$	0·624	0·047	0·054	$1·78_5$	88·5
3	$16·3_2$	0·703	$0·052_5$	0·068	1·99	—
11	$16·4_1$	0·711	0·053	0·071	2·00	—
20	17·5	0·871	0·064	0·103	2·40	—
12	$17·7_8$	0·897	0·066	0·110	2·46	—
		Schmelzpunkt bei $18·6_5°$.				
22	$19·4_2$	1·671	0·081	0·152	4·91	—
5	$19·5_5$	1·716	0·082	0·160	5·02	—
14	$19·9_3$	1·744	0·089	0·175	$5·07_5$	—
23	$20·4_6$	1·814	0·096	0·205	5·16	—
6	$20·6_4$	1·851	0·098	0·211	5·26	—
15	$21·2_2$	1·903	0·106	0·235	5·33	—
7	$21·6_7$	1·956	0·113	0·245	$5·45_5$	—
24	$21·7_1$	1·962	0·114	0·249	5·46	—

[1]) Nach LEWIS und HANSON (loc. cit.) ist die zu dem angegebenen Dampfdruck gehörige Temperatur 19·59° abs. UREY und seine Mitarbeiter erhalten einen Wert von 19·67° abs. Aus den numerischen Daten von UREY folgt 19·65° abs.; man muss aber beachten, dass die Temperaturskala von UREY gegen die von LEWIS benutzte Leidener Skala um 0·02° bis 0·03° zu niedrige Werte gibt. Als vorläufigen Wert haben wir 19·65° abs. angesetzt.

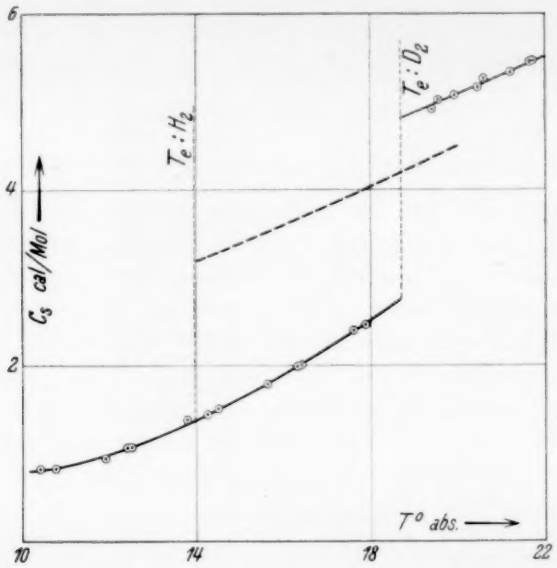

Fig. 4. Molwärme des festen und flüssigen schweren Wasserstoffes. Die gestrichelte Kurve gibt die Molwärme des flüssigen H_2 wieder. Die Schmelzpunkte beider Gase sind durch die Punktierung angedeutet; die Molwärme des festen H_2 fällt mit der des festen D_2 praktisch zusammen.

Die Ergebnisse sind auf Fig. 4 graphisch dargestellt, um sie mit den Daten für leichten Wasserstoff vergleichen zu können. Die stark ausgezogene Kurve wurde unseren Versuchsdaten angepasst, die gestrichelte Kurve bezieht sich auf gewöhnlichen flüssigen Wasserstoff. Am auffälligsten ist die Tatsache, dass unterhalb des Schmelzpunktes des schweren Wasserstoffes bis etwa 11° abs. die Kurven der spezifischen Wärmen für beide Isotope zusammenfallen; dieses Ergebnis hätte man in keiner Weise vorhersehen können.

3. Die Schmelzwärme.

Es wurden zwei Bestimmungen der Schmelzwärme ausgeführt, deren Einzelheiten in der folgenden Tabelle 3 mitgeteilt sind.

Tabelle 3. Schmelzwärme des schweren Wasserstoffes ($0{\cdot}2929_8$ Mole D_2).

Temperaturdifferenz	Zugeführte Wärme pro Mol	Davon Schmelzwärme	Mittelwert pro Mol
$18{\cdot}58_8°-18{\cdot}88_2°$ abs.	48·88 cal	$47{\cdot}2_7$ cal	**47·0 ± 0·4** cal
$18{\cdot}37_2°-19{\cdot}17_4°$ abs.	50·70 cal	$46{\cdot}6_9$ cal	

4. Die Schmelzkurve.

Die Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit des D_2-Schmelzpunktes vom Druck sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Schmelzdrucke des D_2.

Vers. Nr.	$T°$ (abs.)	kg/cm² beob.	kg/cm² ber.	$p_{ber}-p_{beob}$
—	Tripelpunkt	0·16	0·17	0·0
6	$18{\cdot}83_6$	7·0	7·1	0·1
7	$19{\cdot}13_7$	19·6	19·5	−0·1
5	$19{\cdot}26_7$	25·0	24·9	−0·1
8	$19{\cdot}63_5$	40·2	40·4	+0·2
9	$19{\cdot}83_2$	48·5	48·8	+0·3
3	$19{\cdot}87_8$	50·9	50·8	−0·1
14	$19{\cdot}89_7$	51·1	51·6	+0·5
1	$20{\cdot}13_7$	61·8	61·9	+0·1
4	$20{\cdot}17_0$	63·3	63·4	+0·1
2	$20{\cdot}19_0$	64·1	64·2	+0·1
10	$20{\cdot}40_2$	73·6	73·5	−0·1
11	$20{\cdot}74_7$	89·0	88·7	−0·3
13	$20{\cdot}79_8$	91·0	90·8	−0·2
12	$20{\cdot}95_3$ [1])	99·0	98·2	−0·8

Die Beobachtungsergebnisse können, wie die vorletzte und letzte Spalte zeigen, sehr gut durch die halbempirische Simonsche Schmelzformel [2])

$$\log (a+p) = c \log T + b$$

dargestellt werden [3]), wenn man für die Konstanten a, b, c folgende Werte setzt:

$$(D_2)\colon \log (407{\cdot}4+p) = 1{\cdot}85904 \log T + 0{\cdot}24731.$$

In Fig. 5 ist die von uns gefundene Schmelzkurve samt den Beobachtungspunkten zum Vergleich mit der Schmelzkurve von H_2 eingetragen. Dabei sind die Messpunkte für H_2 durch eine Kurve verbunden, die der Formel

$$(H_2)\colon \log (237{\cdot}1+p) = 1{\cdot}85904 \log T + 0{\cdot}24731$$

folgt. Diese Beziehung stimmt, wie man sieht, im vorliegenden Druckintervall bis auf den zu p additiven Zahlenwert vollständig

[1]) Dieser Wert ist unsicher, da die Dampfdruckformel für H_2 in diesem Temperaturgebiet nicht genau bekannt ist. [2]) Simon, F. und Glatzel, G., Z. anorg. allg. Chem. **178** (1929) 309. [3]) Die Interpolationsformel von Tammann gibt nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende Gleichung für den Schmelzdruck des D_2:

$$T = 18{\cdot}65_7° + 2{\cdot}49_8\ 10^{-2}\ p - 1{\cdot}69\ 10^{-5}\ p^2.$$

Die Abweichung von den Beobachtungen ist aber erheblich grösser als bei Anwendung der Simonschen Gleichung.

mit unserer für D_2 aufgestellten Gleichung überein; auf diesen eigentümlichen inneren Zusammenhang zwischen den beiden Schmelzkurven werden wir später zurückkommen.

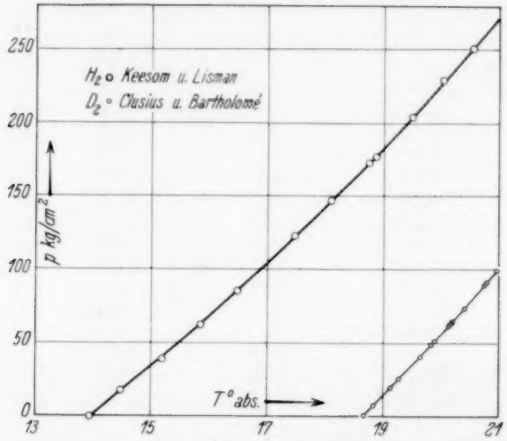

Fig. 5. Schmelzkurven des leichten und schweren Wasserstoffes.

5. Molvolumen der Flüssigkeit.

Die Ergebnisse der Dichtemessungen des flüssigen D_2 sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 5.

Versuch Nr.	$T°$ (abs.)	Dichte	Molvolumen cm³ gef.	ber.	Δv cm³ ber. — gef.
5	18·80	$0·1737_4$	$23·17_9$	$23·18_2$	$+0·003$
1	18·97	$0·1733_2$	$23·23_5$	$23·22_8$	$-0·007$
4	$19·24_5$	$0·1728_5$	$23·29_8$	$23·30_4$	$+0·006$
3	19·64	$0·1719_0$	$23·42_7$	$23·41_8$	$-0·009$
2	20·05	$0·1710_7$	$23·54_1$	$23·53_9$	$-0·002$
7	20·07	$0·1711_1$	$23·53_5$	$23·54_6$	$+0·011$
8	20·41	$0·1702_3$	$23·65_7$	$23·65_0$	$-0·007$
6	20·53	$0·1700_1$	$23·68_7$	$23·68_8$	$+0·001$

Diese Werte für das Molvolumen können durch die Gleichung:

$$v = 22·975_8 + 0·247_2\ (T-18) + 0·0137\ (T-18)^2$$

sehr gut wiedergegeben werden, wie die letzte und vorletzte Spalte zeigen. Sie darf natürlich nur als Interpolationsformel zwischen dem Tripelpunkt des D_2 und dem normalen Siedepunkt des H_2 benutzt werden. Das Molvolumen des flüssigen D_2 findet man danach am Tripelpunkt von $18·6_5°$ abs. zu 23·14 cm³.

Wir berechnen noch die Volumendifferenz Δv zwischen festem und flüssigem D_2 am Schmelzpunkt mit Hilfe der Neigung der Schmelzkurve und der Schmelzwärme L_e aus der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung

$$\Delta v = \frac{L_e}{T_e} \cdot \frac{dT_e}{dp} = \frac{47{\cdot}0 \cdot 41{\cdot}3 \cdot 1{\cdot}033}{18{\cdot}65 \cdot 40{\cdot}5} = 2{\cdot}66 \text{ cm}^3.$$

Das Molvolumen des festen D_2 am Tripelpunkt[1]) ist demnach

$$v_{fest} = v_{flüss} - \Delta v \qquad 23{\cdot}14 - 2{\cdot}66 = \mathbf{20{\cdot}48 \text{ cm}^3}.$$

6. Die Sublimationswärme bei 0° abs.

Aus den Schmelz- und Verdampfungswärmen sowie den spezifischen Wärmen des festen und flüssigen schweren Wasserstoffes lässt sich nach dem KIRCHHOFFschen Satz die Sublimationswärme bei 0° abs. berechnen:

$$L_0 = L_T - 5/2\,RT + E_{kond} + K,$$

wobei L_0 die Sublimationswärme bei 0° abs., L_T bei der Temperatur T, E_{kond} den Energieinhalt $\int C_p dT$ des Kondensates[2]) und K die Korrektur der Verdampfungswärme bei der Temperatur T auf das ideale Gas

[1]) Die Methode, unter Zuhilfenahme der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung das Molvolumen des Festkörpers eines Gases am Tripelpunkt zu ermitteln, verdient vor der direkten pyknometrischen Bestimmung unter allen Umständen den Vorzug. Das Auftreten von Hohlräumen bei der Erstarrung lässt sich nur sehr umständlich und auch dann kaum mit Sicherheit vermeiden; daher sind fast alle am Tripelpunkt von Gasen ermittelten pyknometrischen Dichten zu klein ausgefallen. [2]) Für viele Rechnungen ist eine Tabelle für den Energieinhalt E und die Entropie S des kondensierten D_2 von Wert, die daher hier wiedergegeben sei; bis 12° abs. wurden die Werte mit Hilfe einer DEBYE-Funktion $\Theta = 89°$ ermittelt:

Tabelle 6.

$T°$ (abs.)	C_p	$E_{kond} = \int C_p\,dT$	S_{kond}
12	0·98	3·22	0·362
13	1·17	4·28	0·447
14	1·39	5·56	0·542
15	1·62	7·06	0·654
16	1·90	8·82	0·759
17	2·20	10·86	0·882
18	2·54	13·23	1·018
$18{\cdot}6_5$	2·77	14·79	1·103
	S.W. = 47·0 cal		
$18{\cdot}6_5$	4·78	61·79	3·630
19·0	4·87	63·77	3·735
20	5·08	68·75	3·990
21	5·30	73·95	4·244
22	5·52	79·36	4·495

bedeuten. Letztere wurde, wie in der nachfolgenden Arbeit erwähnt wird, zu 2·2 cal angesetzt. Dann ist

$$L_0 = 302{\cdot}3 - 2{\cdot}5 \cdot 1{\cdot}986 \cdot 19{\cdot}65 + 66{\cdot}7 + 2{\cdot}2 = \mathbf{274{\cdot}_0\ cal.}$$

Besprechung der Ergebnisse.

Wir setzen an den Anfang der Diskussion eine Gegenüberstellung der von uns ermittelten Eigenschaften des schweren Wasserstoffes und den schon bekannten des leichten:

Tabelle 7.

	D_2	H_2
Verdampfungswärme bei 194·5 mm *Hg*	302·3 cal	219·7 cal[1])
Sublimationswärme bei 0° abs.	274·0 cal	183·4 cal[1])
Schmelzwärme	47·0 cal	28·0 cal[1])
Θ-Wert nach DEBYE (für C_p!)	89°	91°[1])
Schmelztemperatur	18·65° abs.[2])	13·95° abs.[3])
Neigung der Schmelzkurve am Tripelpunkt	40·5 kg/cm²	30·3 kg/cm²[4])
$v_{\text{flüssig}}$ am Tripelpunkt	23·14 cm³	26·15 cm³[5])
Δv am Tripelpunkt	2·66 cm³	2·83 cm³[4])
v_{fest} am Tripelpunkt	20·48 cm³	23·31 cm³

Wie die Tabelle zeigt, bestehen sehr beträchtliche Unterschiede zwischen den beiden Isotopen[6]). Dies scheint in striktem Widerspruch zu den Anschauungen zu stehen, die wir uns über das Verhalten kondensierter Reinelemente im festen Zustande gebildet haben. Isotope Elemente sollten lediglich eine Verschiedenheit der Kernstruktur, aber identische Elektronenhüllen aufweisen. Da die

[1]) SIMON, F. und LANGE, F., Z. Physik **15** (1923) 307. [2]) 18·58° nach UREY und Mitarbeiter; 18·6$_6$° nach LEWIS und HANSON, loc. cit. [3]) ONNES, H. K. und KEESOM, W. H., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 137 d. [4]) LISMAN, C. (Smeltlijnen van Gekonseerde Gassen, Leiden 1934). Die Gleichung für H_2 S. 247 liefert für $dp/dT = 31{\cdot}5$ kg/cm²; dieser Wert ist aber um 1·2 kg/cm² zu hoch, da die Gleichung nur mit einer Abweichungskurve für genaue Rechnungen zu verwenden ist; sie ergibt unterhalb 19° abs. etwas zu hohe, darüber etwas zu niedrige Drucke. Die von KEESOM, W. H. und LISMAN, C., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 213e und 221a angegebenen Formeln sind zu einer Berechnung der Anfangsneigung der Schmelzkurve des H_2 wenig brauchbar, weil sie gerade am Tripelpunkt schlecht gelten. [5]) MATHIAS, E., CROMMELIN, C. A. und ONNES, H. K., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 154b. [6]) Der Unterschied der Schmelzpunkte und der Dampfdrucke lässt sich in einem eindrucksvollen Vorlesungsexperiment leicht objektiv zeigen (CLUSIUS, K., Z. techn. Physik **15** (1934) 505).

Kräfte, die von einem Molekül auf seine Nachbarn ausgeübt werden, im wesentlichen durch die Elektronenkonfiguration bedingt werden, muss man schliessen, dass zwei Isotope das gleiche äussere Kraftfeld besitzen. Dann muss man erwarten, dass Isotope in festem Zustand dasselbe Gitter und denselben Gitterabstand, also auch die gleiche Raumerfüllung haben. Wegen der Verschiedenheit der Massen sollten andererseits die Schwingungsfrequenzen im Gitter sich unterscheiden, und zwar umgekehrt wie die Wurzeln aus den Massen verhalten. Für das D_2-Gitter hätte man ungefähr einen Wert von

$$\Theta = 91° \sqrt{1/2} = 64°,$$

also bei gleichen Temperaturen eine viel grössere spezifische Wärme zu erwarten.

Mit diesen Vorstellungen sind unsere Versuchsergebnisse nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen, da wir ja für den schweren Wasserstoff einen Θ-Wert von 89° gefunden haben. Man könnte zunächst versuchen, die grossen Abweichungen zwischen den beiden Molekülen dadurch zu erklären, dass die zwischen den einzelnen Wasserstoffisotopen wirkenden Kräfte verschieden sind. Diese Annahme ist aber theoretisch ganz unwahrscheinlich und, wie eine nähere Überlegung zeigt, unnötig. Zieht man nämlich den Einfluss der Nullpunktsenergie heran und berücksichtigt ferner die Tatsache, dass die Gitterschwerpunktsbewegung im vorliegenden Fall sicher stark anharmonisch ist[1]), so kann man zunächst qualitativ die Eigenschaften der Wasserstoffisotopen verstehen.

Die Sublimationswärme L_0 des Wasserstoffes beträgt nach Simon[2]) 183·4 cal, die des D_2 nach unseren Versuchen 274·0 cal. Die Differenz von 90·6 cal gibt den Unterschied der Nullpunktsenergien der beiden Wasserstoffarten. Diese Zahl verdient besonderes Interesse, da die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften ausschliesslich auf dieser Differenz der Nullpunktsenergien beruhen.

Man kann weiter angenähert den Absolutwert der Nullpunktsenergie berechnen, wenn man einmal annimmt, dass die Nullpunktsschwingungen wirklich harmonisch sind. Unter dieser Annahme ist nämlich

$$L_{0\,(H_2)} - L_{0\,(D_2)} = (\sqrt{2} - 1)\, E_{0(D_2)},$$

wobei $E_{0(D_2)}$ die Nullpunktsenergie des D_2 ist. Aus dieser Beziehung berechnet sich $E_{0(D_2)}$ zu 215 cal. Weiter ist $E_{0\,(H_2)}$ gleich 305 cal.

[1]) Diesen Hinweis verdanken wir Herrn Prof. Eucken. [2]) Simon, F., Z. Physik **15** (1923) 307.

Indessen ist die Annahme, dass die Nullpunktsschwingungen rein harmonisch sind, durchaus nicht erfüllt. Immerhin kann man sagen, dass die angegebenen Werte untere Grenzwerte sind, die aber durch Berücksichtigung der Anharmonizität nicht wesentlich grösser werden dürften.

Fig. 6 zeigt schematisch den Verlauf der Potentialmulde im Gitter des Wasserstoffes für die Schwingung der Molekülschwerpunkte. Die mittlere Nullpunktsenergie für H_2 ist ungefähr um das $\sqrt{2}$ fache grösser als beim D_2. Bei der Nullpunktsschwingung wird die Potentialmulde von D_2 zwischen A' und B', beim H_2 zwischen

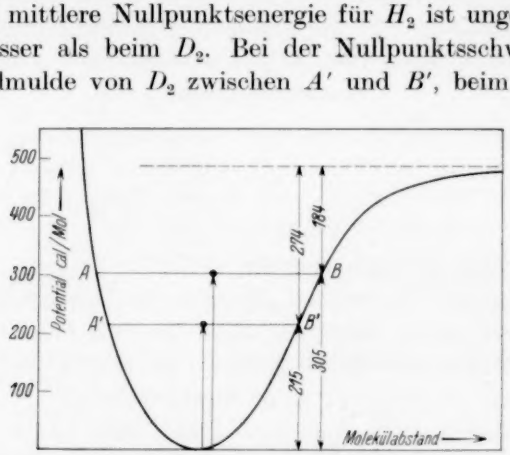

Fig. 6. Schematischer Potentialverlauf für die Schwingung der Wasserstoffisotopen im Gitter.

A und B durchlaufen. Die gesamte Potentialmulde ist so flach, dass eine Energiezufuhr von 183·4 cal genügt, um einem H_2-Molekül das Verlassen des Gitters zu ermöglichen. Einem D_2-Molekül muss dagegen noch eine um die Differenz der Nullpunktsenergien grössere Energie zugeführt werden, um es aus der Potentialmulde herauszuwerfen.

Alle Tatsachen lassen sich jetzt verstehen:

1. Der Verlauf der Molwärme. An sich sollte die Potentialmulde durch das leichte Wasserstoffmolekül um $\sqrt{2}$ mal rascher als vom schweren durchlaufen werden. Weil aber das leichte Molekül wegen der grösseren Amplitude seiner Schwingungen in den Teil der Potentialmulde gerät, der schon stark umbiegt, wird die Schwingung stark anharmonisch. Jedenfalls ist sie viel anharmonischer als beim schweren Wasserstoff. Das Molekül hält sich dann besonders lange in dem flacheren Teil in der Nähe von B auf. Dadurch wird die beobachtete

Frequenz gegen die aus dem harmonischen Ansatz erwartete herabgesetzt. Aus unseren Versuchen geht hervor, dass die Anharmonizität den Masseneffekt gerade kompensiert, was wohl auf Zufall beruht[1]). Ohne eine genauere Kenntnis des Verlaufes des Gitterpotentials kann der Effekt noch nicht quantitativ erfasst werden.

2. Das Molvolumen. Aus der eben angeführten Überlegung folgt ferner, dass das leichte Molekül im Zeitmittel einen grösseren Abstand vom Koordinatenanfangspunkt hat als das schwere. Der Schwingungsmittelpunkt rückt zu grösseren Abständen hin und liegt etwa an den durch die Punkte gekennzeichneten Stellen. Man muss folglich erwarten, dass unter vergleichbaren Umständen das Volumen des leichten Isotops grösser ist als das des schweren[2]). Dieser Unterschied ist nach unseren Ergebnissen auch noch im flüssigen Zustand vorhanden. Das Molvolumen des flüssigen D_2 bei $18{}^{\circ}6_5{}^{\circ}$ abs. ist sogar immer noch kleiner als das des festen H_2 bei $13{}^{\circ}9_5{}^{\circ}$ abs.![3]).

3. Das Defizit des Festkörpers gegen den Dulong-Petitschen Wert und die Lage des Schmelzpunktes. Der gewöhnliche Wasserstoff schmilzt bei $13{}^{\circ}9_5{}^{\circ}$ abs., wenn er eine Molwärme von erst $1{}^{\circ}4$ cal erreicht hat. Danach genügt, wie man sich

[1]) Dies gilt nur für die aus den C_p-Daten abgeleiteten Θ-Werte. Reduziert man die Messungen auf C_v, so fallen die Θ-Werte wegen des unter 7 Gesagten von vornherein schon auseinander. Trotzdessen dürfte auch für C_v der Einfluss der Anharmonizität nicht zu vernachlässigen sein. [2]) Auch am absoluten Nullpunkt sind die Molvolumina von H_2 und D_2 sicherlich verschieden. Es ist zur Zeit nicht möglich, Genaueres über die fragliche Differenz zu sagen, da sie von den noch unbekannten Ausdehnungskoeffizienten des H_2 und D_2 entscheidend beeinflusst wird. Diese müssen voneinander verschieden sein und zwar ist der des H_2 grösser als der des D_2. Doch wird die Wirkung dieses Umstandes auf die Tripelpunktsvolumina mindestens teilweise dadurch kompensiert, dass der Schmelzpunkt des H_2 sehr viel näher am Nullpunkt liegt als der des D_2. [3]) Man kann aus dieser Überlegung noch eine interessante Folgerung ziehen: In gleicher Weise wie eine verminderte Nullpunktsenergie muss eine zusätzliche Erhöhung der Molekularattraktion wirken. Nun sind die van der Waalsschen Kräfte bei Para- und Orthowasserstoff verschieden. Der erhöhte Dampfdruck und die um etwa 0·65% kleinere Verdampfungswärme des Para-H_2 deuten auf etwas schwächere Molekularkräfte hin als beim Ortho-D_2. Es wäre sehr interessant, durch eine Präzisionsmessung zu untersuchen, ob nicht dementsprechend Para-H_2 ein grösseres Molvolumen als normaler H_2 zeigt. Der Unterschied sollte grössenordnungsmässig 0·07 cm³ betragen, wie man sich sofort überlegen kann. In ähnlicher Weise müsste auch ein winziger Unterschied im Molvolumen des Ortho-D_2 und normalen D_2 existieren.

leicht überlegen kann, die Anregung des ersten Schwingungsquants an nur wenigen Gitterstellen, um den Zusammenbruch des ganzen Gitters zu bewirken. Beim schweren Wasserstoff müssen entsprechend der kleineren Nullpunktsenergie mehr Gitterschwingungen angeregt werden, um die Vorbedingungen für den Schmelzprozess zu schaffen. Demnach rückt der Schmelzpunkt des D_2 so weit in die Höhe, dass seine Molwärme immerhin einen Wert von 2·8 cal erreichen kann.

Es sei in diesem Zusammenhange erwähnt, dass das flüssige Helium unter seinem Sättigungsdruck überhaupt nicht erstarren kann. Hier ist die Nullpunktsenergie grösser als die Tiefe der zugehörigen Potentialmulde[1]).

4. Die Verdampfungswärmen. Die Verdampfungswärme des D_2 wird wegen der zufälligen Gleichheit der Molwärmen von Dampf und Kondensat zwischen 19·6° und 23·6° abs. bis zum Siedepunkt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigen. Für Überschlagsrechnungen kann man daher die von uns ermittelte Verdampfungswärme auch für den Siedepunkt einsetzen. Unter dieser Annahme erhält man folgende Tabelle für die TROUTONsche „Konstante" L_S/T_S für die tiefsiedenden Gase:

Tabelle 8.

	T_S	L_S	L_S/T_S
He	4·2	19·7	4·7
H_2	20·4	216	10·6
D_2	23·6[2])	302	12·8
Ne	27·2	415	14·9

Der schwere Wasserstoff fügt sich in die bekannte Reihe der Substanzen mit abnorm kleiner TROUTONscher „Konstante" gut ein.

5. Die Schmelzwärmen. Im allgemeinen wird die Annahme gemacht, dass die gesamte Nullpunktsenergie nach dem Schmelzen in der Flüssigkeit noch vorhanden ist; das trifft natürlich nicht genau zu. Eine gewisse Änderung findet schon beim Schmelzen statt, wie am besten aus einem Vergleich der Schmelzentropien zu erkennen ist:

[1]) Bereits BENNEWITZ, B. und SIMON, F. vermuteten, dass die Grösse der Nullpunktsenergie das Festwerden des Heliums verhindert (Z. Physik **16** (1923) 183). [2]) Extrapoliert aus Dampfdrucken.

Tabelle 9.

	L_e	T_e	L_e/T_e
H_2	28·0 cal	13·95	2·00
D_2	47·0 cal	18·66	2·52

H_2 besitzt die kleinere Schmelzwärme bzw. Schmelzentropie entsprechend seiner grösseren Nullpunktsenergie, die teilweise zum Schmelzen zur Verfügung steht und es erleichtert.

6. Die Schmelzkurven. Aus der Gleichung

$$\log (a+p) = c \log T + b$$

folgt

$$\frac{dp}{dT} = 10^b \cdot c\, T^{c-1}.$$

Da die Konstanten b und c für die beiden Wasserstoffisotope die gleichen sind (siehe S. 247), ergibt sich, dass bei derselben Temperatur T die Neigungen der beiden Schmelzkurven übereinstimmen. An der Fig. 5 kann man sich in der Tat sofort überzeugen, dass die Schmelzkurve für D_2 mit der darüberliegenden für H_2 parallel läuft; besonders auffällig tritt dies hervor, wenn man den unterhalb von 18·6° gelegenen Teil der H_2-Kurve verdeckt. Mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Beziehung erhält man noch folgenden, neuen Zusammenhang zwischen den Schmelzwärmen und der Differenz der Phasenvolumina, der für konstante Temperatur längs der Schmelzkurven gilt:

$$\left(\frac{L_e}{\Delta v}\right)_{D_2} = \left(\frac{L_e}{\Delta v}\right)_{H_2}.$$

Demnach ist der Quotient aus Schmelzwärme und Volumendifferenz bei derselben Temperatur für beide Isotope gleich gross. Über den Absolutwert von L_e und Δv kann allerdings vorerst nichts ausgesagt werden.

Diese Beziehung fliesst aus der Tatsache, dass nur die a-Werte bei den Schmelzkurven der Wasserstoffisotope verschieden sind. Diese hängen aber nach Simon eng mit dem Binnendruck zusammen. Der a-Wert des schweren Wasserstoffes beträgt 407_4, der des leichten 237_1 kg/cm². Der Einfluss der höheren Nullpunktsenergie des H_2 läuft also auf eine Verminderung seines Binnendruckes heraus[1]). Zieht man die für jede Flüssigkeit geltende Gleichgewichtsbedingung

Thermischer Druck = Binnendruck + äusserer Druck

[1]) Es ist zwar fraglich, ob die abgeleiteten Beziehungen auch noch im Gebiet sehr hoher Drucke gelten werden, da der Binnendruck selbst noch eine Druckfunktion ist; doch spielt dieser Umstand für die vorliegenden Überlegungen keine Rolle.

heran[1]), so erkennt man unmittelbar, dass der um $170{,}_3$ kg/cm² kleinere Binnendruck des H_2 durch eine entsprechende Erhöhung des äusseren Druckes kompensiert werden kann; dieses Verhalten zeigen in der Tat die Schmelzkurven genau.

Ferner gilt noch

$$\text{Binnendruck} = \text{Kohäsionsdruck} - \text{Repulsionsdruck}.$$

Der verkleinerte Binnendruck des H_2 kann also als eine Verminderung des Kohäsionsdruckes bzw. Erhöhung des Repulsionsdruckes aufgefasst werden. Beides bewirkt eine Verminderung des Zusammenhaltes der Flüssigkeit, die sich in der verkleinerten Verdampfungswärme und dem erhöhten Molvolumen des leichten Wasserstoffs am deutlichsten zu erkennen gibt.

Nach STEFAN[2]) soll zwischen dem Binnendruck p_B und der inneren Verdampfungswärme $L_S - RT$ folgende Beziehung gelten

$$p_B = C \cdot \frac{L_S - RT}{v}.$$

Nimmt man an, dass p_B durch a ersetzt werden kann, so folgt für die Konstante C am Siedepunkt der Isotopen

$$C_{D_2} = 0{,}_{92}$$
$$C_{H_2} = 0{,}_{91_3}.$$

7. Es lässt sich der Einfluss der Nullpunktsenergie und Anharmonizität auf eine Reihe anderer von uns nicht untersuchter Eigenschaften qualitativ voraussagen. Danach muss man erwarten, dass der Ausdehnungskoeffizient des leichten Wasserstoffes und seine Kompressibilität die des schweren übertreffen. Andererseits ist es nach unseren Ausführungen verständlich, dass die Kohäsionskräfte im schweren Wasserstoff und damit auch seine Oberflächenspannung und Viscosität grösser als die des leichten sein werden[3]). Messungen in dieser Richtung sind als eines der nächsten Ziele der Isotopenforschung anzusehen.

8. Zum Schluss unserer Arbeit möchten wir auf den eigentümlichen Umstand aufmerksam machen, dass die Existenz der Nullpunktsenergie die Erschliessung der tiefen Temperaturen ausser-

[1]) Siehe z. B. EUCKEN, A., Lehrbuch der Chemischen Physik, Leipzig 1930, S. 193. [2]) STEFAN, Wied. Ann. **29** (1886) 655. [3]) Die Beeinflussung der Oberflächenspannung des D_2 durch die Nullpunktsenergie kann wegen des engen Zusammenhanges dieser beiden Grössen mit dem Binnendruck als ganz sicher gelten; siehe z. B. WALDEN, P., Z. physik. Chem. **66** (1909) 385.

ordentlich erleichtert hat. Es ist bekannt, dass diese durch die Verflüssigung der Gase erreicht worden ist, wobei das nächst höher siedende Gas zur Vorkühlung bei der Verflüssigung des folgenden benutzt wurde. Je später die Kühlflüssigkeit erstarrt, und je höher noch der über ihr lastende Sättigungsdruck ist, um so vorteilhafter ist dabei ihre Verwendung.

Die Nullpunktsenergie bedingt nun, dass bei gegebener Temperatur der Dampfdruck erhöht ist und dass ganz allgemein der Existenzbereich der Flüssigkeit nach tiefen Temperaturen zu beträchtlich erweitert wird, wodurch sie sich im technisch günstigen Sinne auswirkt. Am extremsten ist dies beim Helium der Fall, das unter seinem Sättigungsdruck überhaupt nicht erstarrt, sondern bei seinem mutmasslichen Schmelzpunkt nur eine eigentümliche Anomalie aufweist. Es ist daher letzten Endes der Nullpunktsenergie zu verdanken, dass die Ausgangsbedingungen für den magneto-calorischen Kühleffekt von DEBYE und GIAUQUE günstig genug liegen, um Abkühlungen bis auf wenige Hundertstel Grad zu ermöglichen.

Die Versuche wurden im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Der eine von uns (C.) dankt Herrn Prof. Dr. A. EUCKEN auch an dieser Stelle herzlichst für die erwiesene Gastfreundschaft, durch die die Fertigstellung der Arbeit im ursprünglich geplanten Umfange möglich war.

Würzburg, Physikal.-chem. Abteilung des chemischen Universitätsinstitutes.
Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Entropie des schweren Wasserstoffs.

Von

Klaus Clusius und **Ernst Bartholomé.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 35.)

Die Entropie des schweren Wasserstoffes wird aus thermischen Daten bei 298·1° abs. zu $33{\cdot}91_5$ cal/Mol u. Grad berechnet. Der entsprechende statistische berechnete Absolutwert der Entropie ist $38{\cdot}98_4$ cal/Mol u. Grad. Der Unterschied von $5{\cdot}06_9$ Entropieeinheiten (E.E.) kann durch die Annahme gedeutet werden, dass die Para-D_2-Moleküle bis 10° abs. im Gitter mit $j_{rot}=1$ frei rotieren, und dass die Kernspinmultiplizität der Ortho- und Paramoleküle dabei erhalten bleibt. Unter diesen Umständen sollte der Entropieunterschied $R\ln 9+1/3\ R\ln 3=5{\cdot}09_1$ E.E. betragen; dieser Wert steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem tatsächlich beobachteten. Für praktische thermodynamische Rechnungen ist der um die Kernspinentropie $R\ln 9$ verminderte Absolutwert $34{\cdot}62_0$ E.E. zu benutzen.

Bei tiefen Temperaturen hat die chemische Konstante j'_k für Ortho-D_2 den Wert $-0{\cdot}68_1$, für normalen D_2 den Wert $-0{\cdot}522$. Die Dampfdruckkonstante des normalen D_2 beträgt $j'_p=-0{\cdot}67_0$. Bei hohen Temperaturen wird $j''_k=-2{\cdot}61_5$ und $j''_p=-2{\cdot}76_3$.

In mehreren vorangehenden Arbeiten[1]) haben wir die Daten, die zu einer exakten Berechnung der Entropie des schweren Wasserstoffes aus experimentellen Grössen nötig sind, ermittelt. In Tabelle 1 sind die einzelnen Teilbeträge, aus denen sich die Entropie des D_2 bei 25° C aufbaut, zusammengestellt.

Für die tiefsten Temperaturen kann die Extrapolation der spezifischen Wärme für das feste D_2 unbedenklich mit Hilfe einer DEBYE-Funktion ausgeführt werden. Die Umrechnung auf das ideale Gas ist bei der Unkenntnis der Zustandsgleichung des schweren Wasserstoffes nicht ganz willkürfrei möglich. Wir haben, solange noch keine Messungen des zweiten Virialkoeffizienten für D_2 vorliegen, dieselbe Korrektur wie für gewöhnlichen Wasserstoff bei demselben Sättigungsdruck angebracht, wobei uns als Unterlage die neuesten Daten der Virialkoeffizienten von VAN ITTERBECK und KEESOM[2]) dienten. Die so bedingte Unsicherheit spielt jedoch nur eine sehr geringe Rolle.

[1]) CLUSIUS, K. und BARTHOLOMÉ, E., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 237; ferner Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 132. [2]) VAN ITTERBECK, A. und KEESOM, W. H., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden **216** (1931).

Tabelle 1. D_2-Entropie thermisch.

	E. E. cal/Mol u. Grad
$S_{0-12°\,abs}$ (Debyefunktion $\Theta_{D_2}=89°$)	0·362
$S_{12-18{\cdot}6_5°}$ (graphisch, fest)	0·750
$S_{Schmelz}=47{\cdot}0$ cal/$18{\cdot}6_5°$	2·521
$S_{18{\cdot}6_5°-19{\cdot}6_5°}$ (graphisch, flüssig)	0·261
$S_{Verdampf}$ 302·3 cal/$19{\cdot}6_5°$ (real bei 194·5 mm Hg)	15·384
$S_{real-ideal}=2{\cdot}2$ cal/$19{\cdot}6_5°$	$0{\cdot}11_2$
$S_{Kompression}$ 194·5 → 760 mm Hg	−2·707
$\int_{19{\cdot}65°}^{298{\cdot}1°} C_p\, d \ln T$ (Gas)	17·232
	$S_{therm}=33{\cdot}91_5$ E.E.

Der thermisch ermittelte Wert für die Entropie kann nun mit dem aus der Gleichung

$$S_{stat}=3/2\,R\ln M+5/2\,R\ln T-R\ln P+5/2\,R+C+R\ln R+S^*$$

folgenden statistischen Wert verglichen werden[1]). Hier ist R die Gaskonstante $=1{\cdot}986$ cal, M das Molgewicht $=4{\cdot}0273$[2]), $C+R\ln R=-7{\cdot}267$ und S^* der Teil der Zustandssumme, durch den der Elektronen-, Schwingungs- und Rotationszustand des D_2-Moleküls beschrieben wird. Praktisch fällt nur der Rotationsanteil der Moleküle ins Gewicht[3]). Man erhält für $S^*=S_{rot}$ insgesamt 8·846 E.E., während der von den ersten Gliedern herrührende translatorische Anteil 30·138 E.E. ausmacht; insgesamt beträgt somit die statistisch berechnete Absolutentropie des schweren Wasserstoffes $38{\cdot}98_4$ E.E.[4]).

[1]) Siehe z. B.: Giauque, W. F., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 4808. [2]) Bainbridge, K. T., Physic. Rev. **44** (1933) 57. [3]) Die im ersten Schwingungszustand befindlichen Moleküle sind bei 25° C etwa $5\cdot10^7$ mal seltener als die im Zustand der Nullpunktsschwingung, so dass die Schwingungsenergie unberücksichtigt bleiben konnte. Die Rotationsenergie für die verschiedenen Zustände $J=0, 1, 2, 3\ldots$ wurde nach der Formel berechnet:

$$E_{rot}=[B_e-a_e/2+\gamma_e/4]\cdot J(J+1)+[D_e+\beta_e/2]J^2(J+1)^2+F_eJ^3(J+1)^3.$$

Für die Molekülkonstanten des D_2 wurden folgende Daten nach Jeppesen (Physic. Rev. **44** (1933) 165) in cm^{-1} benutzt (1 $cm^{-1}=2{\cdot}842$ cal)

$B_e=30{\cdot}465$	$a_e=1{\cdot}086$	$\gamma_e=0{\cdot}016$
$D_e=0{\cdot}01165$	$\beta_e=1{\cdot}8\cdot10^{-4}$	$F_e=6{\cdot}49\cdot10^{-6}$

Die von der Rotation herrührende Entropie wurde durch Auswertung der Beziehung

$$S_{rot}=R\left[\ln\Sigma g\cdot e^{-E\,rot/RT}+\frac{1}{kT}\frac{\Sigma g\cdot E_{rot}e^{-E\,rot/RT}}{\Sigma g\cdot e^{-E\,rot/RT}}\right]$$

bis zum Gliede $J=10$ unter Berücksichtigung der statistischen Gewichte g gewonnen. [4]) Dieser richtige Wert für die Absolutentropie ist zuerst (Naturwiss. **22**

Thermischer und statistischer Wert der Entropie fallen also nicht zusammen; zwischen beiden besteht ein Unterschied von

$$\Delta S_{\text{stat}-\text{therm}} = 38{\cdot}98_4 - 33{\cdot}91_5 = 5{\cdot}06_9 \text{ E.E.}$$

Dieser Diskrepanz kann durch die Annahme Rechnung getragen werden, dass bei der Abkühlung bis 10° abs. das Gleichgewicht zwischen Para- und Orthozuständen einfriert. Schwerer normaler Wasserstoff besteht aus 2 Teilen Ortho- und 1 Teil Parawasserstoff[1]); der Orthowasserstoff hat wegen des Kernspins 1 für den D-Kern und der Gültigkeit der Bosestatistik das Gewicht 6; der Parawasserstoff das Gewicht 3. Der Orthowasserstoff ist mit den geradzahligen, der Parawasserstoff mit den ungeraden Rotationszuständen verknüpft.

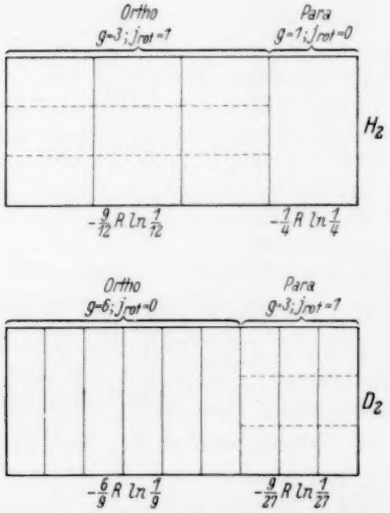

Fig. 1. Veranschaulichung des Zustandekommens der Mischentropie von H_2 und D_2 bei 10° abs. Die bei dieser Temperatur vorhandenen einzelnen Molekülsorten sind getrennt in einem Einheitskasten untergebracht, so dass die dazugehörigen Mischentropieen unmittelbar abgelesen werden können.

Bei der tiefsten Messtemperatur sind die Orthomoleküle im Zustande $j_{\text{rot}} = 0$ und machen $^6/_9$ der gesamten D_2-Menge aus. Die Paramoleküle verteilen sich entsprechend der Spinmultiplizität auf $^3/_9$ Teile Kondensat. Ausserdem ist aber wegen $j_{\text{rot}} = 1$ für Para-D_2 bei etwa 10° abs. jeder Anteil nochmals 3fach entartet. Insgesamt sind also $3 \cdot 3 = 9$ Sorten Para-D_2 vorhanden, von denen jede den 27. Teil der Gesamtmenge D_2 beträgt (Fig. 1). Diesen Verhältnissen kann durch Zufügung der

(1934) 526) von uns angegeben worden. H. L. Johnston und E. A. Long (J. chem. Physics **2** (1934) 389) haben einen anderen Wert angeführt, der nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Johnston fehlerhaft ist. Der richtige Wert ist nach Johnston $39{\cdot}00_1$ E.E.; der geringe Unterschied von $0{\cdot}01_7$ E.E. gegen unsere Angabe ist durch die Verwendung etwas anderer Natur- und Molekülkonstanten bedingt.

[1]) Literatur darüber siehe bei Clusius, K. und Bartholomé, E., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 162.

Mischentropie der den Kristall aufbauenden Ortho- und Para-D_2-Moleküle Rechnung getragen werden:

$$S_{\text{Misch}} = -6/9\,R \ln 1/9 - 3/9\,R \ln 1/27$$
$$= R \ln 9 + 1/3\,R \ln 3 = 4{\cdot}364 + 0{\cdot}727 = 5{\cdot}09_1 \text{ E.E.}$$

Das ist aber sehr exakt der oben gefundene Unterschied zwischen absoluter und thermischer Entropie. Die absolute Entropie schliesst noch den vom Kernspin herrührenden Anteil $R \ln 9$ ein, der bei thermodynamischen Rechnungen sich herauszuheben pflegt und mit Vorteil fortgelassen wird, da er für viele Moleküle noch nicht bekannt ist. Demnach muss man den Wert $38{\cdot}98_4 - 4{\cdot}36_4 = 34{\cdot}62_0$ E.E. für thermodynamische Rechnungen mit D_2 gebrauchen.

Dieser Wert ist um $0{\cdot}703 \simeq 1/3\,R \ln 3$ E.E. höher als die thermisch ermittelte Entropie, so dass beim schweren Wasserstoff dieselbe Schwierigkeit hinsichtlich der praktischen Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems vorliegt wie beim leichten[1]).

Für manche Rechnungen bedient man sich mit Vorteil der chemischen Konstanten statt der Entropie. Dabei soll nach einem Vorschlag von Eucken der thermisch ermittelten Entropie S_{therm} die „Dampfdruckkonstante" j_p, der statistisch ermittelten Entropie S_{stat} die „chemische Konstante" j_k entsprechen[2]).

Schreitet man zunächst ohne Anwendung unserer Kenntnis, dass der normale schwere Wasserstoff auch bei 20° abs. eine Mischung von 2 Teilen Ortho- und 1 Teil Para-D_2 ist, zur Berechnung von j_p, so kann diese auf Grund der Dampfdruckgleichung für das rotationslose Gas

$$\log p = -\frac{L_0}{4{\cdot}573\,T} + \frac{5}{2}\log T - \frac{S_{\text{kond}}}{4{\cdot}573} + \frac{E_{\text{kond}}}{4{\cdot}573\,T} + j'_p$$

vorgenommen werden (einfach gestrichene Grössen bei tiefen Temperaturen). Die ideale Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt L_0 wurde in der voranstehenden Arbeit S. 250 zu 274·0 cal ermittelt; die Werte für S_{kond} und E_{kond} sind in derselben Arbeit in Tabelle 6 S. 249 aufgeführt. Setzt man alle Daten bei der früher benutzten Standardtemperatur von $19{\cdot}6_5°$ abs. ein, so wird

$$\log \frac{194{\cdot}5}{760} = -\frac{274{\cdot}_0}{4{\cdot}573 \cdot 19{\cdot}6_5} + \frac{5}{2}\log 19{\cdot}65 - \frac{3{\cdot}900}{4{\cdot}573} + \frac{67{\cdot}0_1}{4{\cdot}573 \cdot 19{\cdot}6_5} + j'_p,$$

daraus folgt $$j'_p = -0{\cdot}67_0 \pm 0{\cdot}02.$$

---

[1]) Es sei daran erinnert, dass der Unterschied beim H_2

$$\Delta S_{\text{stat}-\text{therm}} = 33{\cdot}98 - 29{\cdot}69 = 4{\cdot}29 \text{ E.E.}$$

beträgt. Er setzt sich zusammen aus $R \ln 4 = 2{\cdot}75$, der Kernspinentropie und $3/4\,R \ln 3 = 1{\cdot}64$ E.E., die von den rotierenden Orthomolekülen herrühren (folgt aus Fig. 1). Für thermodynamische Rechnungen muss der Wert $33{\cdot}98 - 2{\cdot}75 = 31{\cdot}23$ E.E. benutzt werden. [2]) Eucken, A., Physik. Z. **30** (1929) 818.

Andererseits erhält man nach der SACKUR-TETRODEschen Gleichung für die chemische Konstante des quasi-einatomigen D_2

$$j'_k = -1{\cdot}588 + 1{\cdot}5 \log M = -0{\cdot}68_1.$$

Die Übereinstimmung beider Werte ist ausgezeichnet, aber — wie sofort hervorgehoben werden muss — nur zufälliger Natur. Sie kommt dadurch zustande, dass die Dampfdrucke und Verdampfungswärmen von normalem D_2 denen des Ortho-D_2 sehr ähnlich sind; ausserdem kompensieren sich die Einflüsse der geringen Unterschiede zwischen beiden Gasen bei der Berechnung von j_p noch weitgehend. Weiter wurde unterhalb von 10° abs. die Molwärme, auf die die Berechnung von S_{kond} und E_{kond} zurückgeht, durch eine DEBYE-Funktion dargestellt. Für Ortho-D_2 ist diese Näherung gut und richtig, so dass für dieses Gas die benutzten Werte wirklich zutreffend sind. Für normalen D_2 ist dies dagegen nicht der Fall. Hier muss der Verlauf der Molwärme komplizierter sein, da unterhalb von 10° abs. mindestens die Aufspaltung der Rotationsniveaus des Para-D_2 einen zusätzlichen Anteil zur Molwärme bedingt. Unsere Rechnung beweist also nur die Übereinstimmung von j'_p und j'_k für den unterhalb von 20° abs. allein stabilen Ortho-D_2; es sei ausdrücklich betont, dass dabei noch die vom Kernspin herrührenden Komplikationen bewusst übergangen worden sind.

Berücksichtigt man die Zusammensetzung des normalen D_2 als die einer Gasmischung unter Fortlassung des Spinanteiles, so wird

$$j'_k = -1{\cdot}588 + 1{\cdot}5 \log M + 1/3 \log 3 = -0{\cdot}522,$$

j'_p und j'_k fallen für normalen D_2 dann nicht mehr zusammen.

Im Gebiet hoher Temperaturen (zweifach gestrichene Grössen), d. h. oberhalb von 200° abs., wo der klassische Rotationswert erreicht ist, kann die chemische Konstante durch die Gleichung

$$j''_k = 36{\cdot}81 + 1{\cdot}5 \log M + \log I + \log g^*/s$$

ausgedrückt werden; dabei ist das Trägheitsmoment $I = 0{\cdot}931 \cdot 10^{-40}$ g cm^{-2}, die Symmetriezahl $s = 2$ und das Gewicht g^* des Elektronenzustandes gleich Eins anzusetzen, da es sich um einen $^1\Sigma_g$-Zustand des Moleküls handelt. Dann wird

$$j''_k = 36{\cdot}81 + 1{\cdot}5 \cdot 0{\cdot}604_5 + 0{\cdot}969 - 41 - 0{\cdot}301,$$
$$j''_k = -2{\cdot}615.$$

Dieser Wert wurde ohne Berücksichtigung des Kernspins errechnet und kann ohne weiteres bei der Berechnung chemischer Gleichgewichte Verwendung finden. Die Dampfdruckkonstante j''_p bei hohen Temperaturen ist um die Differenz

$$j''_k - j'_k = -2{\cdot}61_5 + 0{\cdot}522 = -2{\cdot}09_3$$

von j'_p verschieden, also

$$j''_p = -2{\cdot}09_3 - 0{\cdot}67_0 = -2{\cdot}76_3.$$

Es sei betont, dass prinzipiell noch andere Möglichkeiten bestanden hätten, um einen Entropieunterschied zwischen S_{stat} und S_{therm} hervorzurufen. JOHNSTON diskutierte vier Möglichkeiten[1]), die bei der tiefsten Temperatur eintreten können:

[1]) JOHNSTON, H. L. und LONG, E. A., loc. cit.

	$\Delta S_{\text{stat}-\text{therm}}$
a) Beim Gefrieren verlieren alle Moleküle ihre Kernspinmultiplizität vollständig	$0 = 0$ E.E.
b) Die Paramoleküle gehen in die Orthoform über; deren Multiplizität bleibt erhalten	$R \ln 6 = 3{\cdot}55_6$ E.E.
c) Die Rotation der Paramoleküle macht einer Oszillation Platz; im übrigen behalten sie und die Orthomoleküle ihre Spinmultiplizität[1])	$R \ln 9 = 4{\cdot}36_4$ E.E.
d) Die Paramoleküle rotieren mit dem niedrigsten Quant $j_{\text{rot}} = 1$ im Gitter; ihre Spinmultiplizität und die der Orthomoleküle bleibt erhalten	$R \ln 9 + 1/3\, R \ln 3 = 5{\cdot}09_1$ E.E.

Man sieht, dass beim D_2 (ebenso wie mutatis mutandis beim H_2) bis 10° abs. nur Fall d) den Tatsachen gerecht wird; bei Heliumtemperaturen dürfte Fall d) in c) übergehen. Beim leichten Wasserstoff ist der Beginn dieses Überganges als ein Buckel der Molwärme in der Tat beobachtet worden[2]). Man kann erwarten, dass der entsprechende Vorgang beim D_2 in einem bequemer zugänglichen Temperaturintervall liegt. Die langsamere und weniger anharmonische Nullpunktsschwingung hat zur Folge, dass das D_2-Gitter dichter gepackt ist. So wird die Wechselwirkung der VAN DER WAALSschen Gitterkräfte mit der Rotation stärker und die Aufspaltung der Rotationsterme grösser. Die Entartung wird daher schon bei höherer Temperatur aufgehoben. Die Aufspaltung ist ferner in erster Näherung der Rotationsenergie proportional. Dadurch tritt eine teilweise Kompensation des Effektes ein, weil die Rotationsenergie des Para-D_2 etwa nur halb so gross wie die des Ortho-H_2 ist. Doch wird der erste Einfluss überwiegen, da die Aufspaltung des Para-D_2-Niveaus sich schon dicht unterhalb 12° abs. bemerkbar zu machen scheint; denn unsere bei 10·4° und 10·8° erhaltenen Messpunkte für die Molwärme liegen erheblich höher als man nach dem Verlauf der C_p-Kurve erwarten sollte.

Beim Stickstoff liegt Fall c) bereits unterhalb der Umwandlung von 35° abs. vor; dort sind die Gitterkräfte gegen die Rotations-

[1]) Die gleiche Differenz $S_{\text{stat}} - S_{\text{therm}}$ tritt auf, wenn die Entartung der Rotationszustände aufgehoben wird. [2]) SIMON, F., RUHEMANN, M. und MENDELSSOHN, K., Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 121.

quanten gross genug, um die Rotation für Ortho- und Para-N_2 aufzuheben[1]); die Moleküle behalten dabei natürlich ihre Spinmultiplizität, nur verwandelt sich die Rotation in eine Oszillation. Die Fälle a) und b) sind noch nie beobachtet worden; ihre Realisierung ist schätzungsweise auf ein Temperaturgebiet unter 1° abs. beschränkt.

Mit den vorliegenden Betrachtungen dürften die Entropieverhältnisse des schweren Wasserstoffes ganz geklärt sein. Wir möchten die Arbeit nicht schliessen, ohne auf die Wichtigkeit der Untersuchung der Entropie des HD und $T_2(H_2^3)$ hinzuweisen. Die Untersuchung des HD würde wegen des Fehlens der Ortho-Parakomplikation, die des T_2 wegen der weiter verringerten Nullpunktsenergie von grösstem Interesse sein. Ein Studium des HD liegt durchaus im Bereich der Möglichkeit[2]), während die Beschaffung genügend grosser T_2-Mengen erst in einer ferneren Zukunft gelingen dürfte.

---

[1]) Eucken, A., Physik. Z. **30** (1929) 825. Giauque, W. F. und Clayton, J. O., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4875. [2]) Clusius, K. und Bartholomé, E., Z. techn. Physik **15** (1934) 545.

Würzburg, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Universitätsinstitutes.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über kritische Explosionsgrenzen bei der Oxydation von Kohlenoxysulfid und Monosilan[1]).

Von

Heinz Gutschmidt und **Klaus Clusius.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 35.)

Gemische von Kohlenoxysulfid und Monosilan mit Sauerstoff besitzen ein kritisches Explosionsgebiet. — Für das stöchiometrische $COS-O_2$-Gemisch wird sowohl im Quarzgefäss im Temperaturbereich von 190° bis 480° C, wie in Glasgefässen verschiedenen Durchmessers über ähnlich grosse Temperaturbereiche hin die untere kritische Grenze festgelegt. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit denen von Bawn und Thompson, Hovde und Cairns verglichen und in befriedigender Übereinstimmung befunden. Die obere Grenze lässt sich für Kohlenoxysulfid nicht einwandfrei ermitteln. Unsere Ergebnisse lassen sich nicht mit den von Semenoff angegebenen Formeln in Einklang bringen, die stets nur in einem kleinen Temperaturintervall Gültigkeit beanspruchen dürften, während über ein Temperaturbereich von mehreren 100° Abweichungen von ihnen nachzuweisen sind. Durch die Beziehung $(p_1+p_2)\,d^m=C$, wobei C mit sinkender Temperatur beschleunigt wächst und $m=9/7$ ist, lassen sich unsere Ergebnisse gut wiedergeben. — Für Monosilan wurde gleichfalls die untere kritische Druckgrenze für verschiedene Mischungsverhältnisse und verschiedene Temperaturen untersucht. Die Semenoffsche Gleichung $p_1 \cdot p_2 \cdot d^2 = \text{const}$ wird hier nicht erfüllt. Die Zündisothermen zeigen einen ganz ungewöhnlichen Verlauf, der durch die Überlagerung mindestens zweier verschiedene Endprodukte liefernden Reaktionen zu erklären ist. Daraus ergibt sich die Folgerung, dass Abweichungen vom Semenoffschen Idealfall häufig in der Richtung einer Abhängigkeit der Reaktionswege von der Konzentration zu suchen sein werden. Das einzige allgemeingültige Merkmal für die bisher bekannten nichtstationären Kettenreaktionen kann in der Tatsache gesehen werden, dass solche Explosionen ohne Vermehrung der Molzahl erfolgen.

In den letzten Jahren wurden von Hinshelwood und Semenoff und ihren Mitarbeitern eine Reihe von Verbrennungserscheinungen gefunden, die man als nichtstationäre Kettenreaktionen bezeichnet. Ihr Auftreten ist daran kenntlich, dass das reaktionsfähige System bei konstant gehaltener Temperatur nur innerhalb eines von einer oberen und unteren kritischen Grenze eingeschlossenen Druckintervalles, dort aber meist mit explosionsartiger Heftigkeit reagiert. Ausserhalb dieses Intervalles tritt kein merklicher Umsatz ein.

[1]) Dissertation der Georg August-Universität zu Göttingen, eingereicht Ende November 1935 bei der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät.

Zur Erklärung dieser Merkwürdigkeit ist die Theorie der Kettenverzweigung ersonnen worden. Dabei stellt man sich vor, dass ausserhalb des Explosionsgebietes die Einflüsse von Gefässwand und Gas in der Zeiteinheit stets ebensoviel Ketten abbrechen wie gerade entstehen; der Zustand ist dann stationär. Innerhalb des kritischen Druckintervalles sollen dagegen weniger Ketten abgebrochen als gebildet werden. Die Reaktion geht dann durch und artet in eine Explosion aus. Einen solchen Reaktionstyp werden besonders Umsetzungen zeigen, bei denen das Endprodukt stufenweise entsteht, wobei jede Stufe genügend Energie besitzt um eine neue Kette zu starten; diesen Prozess nennt man eben Kettenverzweigung.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Oxydation des Kohlenoxysulfids und Monosilans untersucht und festgestellt, dass dabei solche kritischen Druckgrenzen auftreten können[1]).

Die Existenz kritischer Druckgrenzen bei der Oxydation von *COS* wurde von uns schon früher vermutet[2]). Während wir mit einer entsprechenden Untersuchung beschäftigt waren, erschienen gleichzeitig eine Arbeit von Bawn[3]) und eine von Thompson und Mitarbeitern[4]) über diesen Gegenstand, wobei kritische Druckgrenzen in der Tat gefunden wurden. Im Wesentlichen stimmen unsere Erfahrungen mit den Ergebnissen dieser Autoren überein; doch gelang

[1]) In dem Bestreben, neue nichtstationäre Kettenreaktionen aufzufinden, wurden auch die Umsetzungen des Stickoxydes mit Schwefelkohlenstoff und die des Stickoxydes mit Phosphin untersucht.

Von der ersten Reaktion ist bekannt, dass ein Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd mit blendend heller, bläulich-weisser Flamme verbrennt. Es wurden probeweise verschiedene Mischungen von CS_2 und NO in Reaktionsbirnen aus Glas eingeschmolzen, nachdem sie mit flüssiger Luft kondensiert waren. Nach dem Verdampfen des Kondensates wurde das Glasrohr erst in einem Ölbad und dann in der Bunsenflamme erhitzt; zunächst war keine Reaktion zu beobachten. Erst als die Gasmischung die weichwerdende Gefässwand aufblies und mit der Flamme in Berührung kam, verpuffte sie. Wir haben in dieser Weise verschiedene Mischungsverhältnisse und Druckgebiete untersucht, konnten aber kein Anzeichen für die Existenz kritischer Druckgrenzen finden.

Die Reaktion von Stickoxyd mit Phosphin verlief anders. Mischt man beide Gase in Glasgefässen bei Zimmertemperatur, so tritt sofort Kontraktion ohne Flammenerscheinung unter Bildung weisser Phosphorsäurenebel ein. Die Natur dieser Reaktion haben wir nicht weiter untersucht; auch hier konnten keine Anzeichen für eine nichtstationäre Kettenreaktion beobachtet werden.

[2]) Clusius, K., Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. **21** (1932) 57, Fussnote 3. [3]) Bawn, C. E. H., J. chem. Soc. London **1933**, 145. [4]) Thompson, H. W., Hovde, F. L. und Cairns, A. C. H., J. chem. Soc. London **1933**, 208.

es uns, die fraglichen Erscheinungen über ein viel grösseres Temperaturintervall zu verfolgen.

Nach STOCK[1]) sollte es nicht möglich sein, Monosilan und Sauerstoff zu mischen, da schon bei −180° C explosionsartige Verbrennung eintritt. Wir konnten aber feststellen, dass eine Vermischung bei Zimmertemperatur, ja sogar bei 80° C von SiH_4 und O_2 ohne Explosion durchaus möglich ist, falls man die Fülldrucke genügend klein und die Gefässe genügend eng wählt. Dies gibt zu der Vermutung Anlass, dass die Verbrennung von Monosilan eine Kettenreaktion ist, bei der kritische Druckgrenzen auftreten[2]). Dann ist es verständlich, dass beim Mischen der Gase bei höheren Drucken in grossen Glaskolben stets Explosion erfolgt, wie es STOCK fand.

Experimentelles.

a) Ausgangsmaterial.

Sauerstoff: Das Gas wurde durch Erhitzen von Braunstein mit Kaliumchlorat erhalten, mit 50%iger Kalilauge gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert. Darauf wurde es durch mehrfache fraktionierte Destillation gereinigt und in Vorratsballons verdampft.

Kohlenoxysulfid: Wir gewannen das Gas nach STOCK und KUSS[3]) aus Ammoniumthiocarbaminat durch Zersetzen mit Salzsäure, da die Herstellung aus Rhodanammonium ein sehr unreines Produkt liefert. Das Rohgas wurde durch 30%ige Natronlauge in zwei Waschflaschen und einem Zehnkugelrohr gewaschen, mit $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet, ausgefroren und durch zweimalige Destillation gereinigt. Das fertige, ganz trockene Produkt wurde ebenfalls in einem Vorratskolben aufbewahrt; es zeigte auch nach Monaten keine Änderung seiner Eigenschaften.

Monosilan: Es wurde dasselbe Gas benutzt, dessen Darstellung bereits an anderer Stelle beschrieben worden ist[4]). Die grosse Reinheit der von uns benutzten Probe geht aus dem Fehlen eines Anstieges in der Kurve der spezifischen Wärme vor dem Schmelzpunkt hervor; ferner zeigte sich, dass der Schmelzpunkt selbst auf 0·009° scharf war.

b) Anordnung für Kohlenoxysulfid.

Die meisten Versuche wurden in einer Quarzbirne von 23 mm Durchmesser und 10 cm Länge ausgeführt. Um festzustellen, welchen

[1]) STOCK und SOMIESKY, Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922) 3961. [2]) FRIEDEL und LADENBURG (Ann. Chim. Physique **4**, 23, 430) machten bereits die Beobachtung, dass ein Gemisch von Monosilan mit Luft bei Verminderung des Druckes explodiert. Auch von anderer Seite scheint die Existenz kritischer Druckgrenzen für die SiH_4-Oxydation kürzlich erwiesen worden zu sein (siehe SEMENOFF, Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford 1935. S. 376). [3]) STOCK, A. und KUSS, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 159. [4]) CLUSIUS, K., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 213.

Einfluss eine Änderung der Gefässoberfläche ausübt, benutzten wir ausserdem Rohre aus Jenaer Glas derselben Länge mit inneren Durchmessern von 12·5, 21·5 und 31·7 mm. Auf die Wand dieser Rohre war feingepulvertes Ätzkali aufgetragen und durch Erhitzen eingeschmolzen worden. Es sei gleich bemerkt, dass im Verhalten ein grösserer Unterschied gegen das Quarzgefäss nicht beobachtet wurde.

Untere Grenze. Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Es wurden stets fertige $COS-O_2$-Gemische untersucht, die sich lange Zeit unverändert bei Zimmertemperatur aufbewahren lassen.

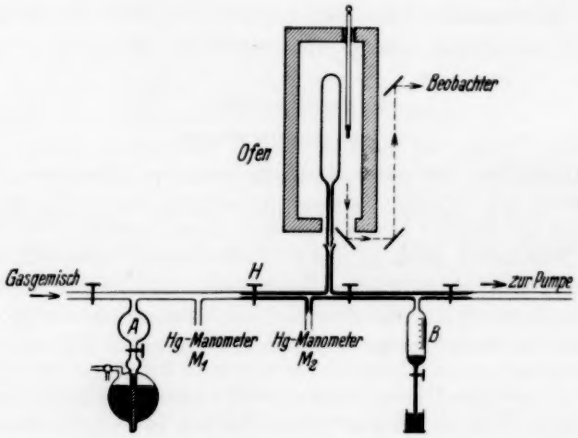

Fig. 1. Anordnung zur Messung kritischer Explosionsgrenzen in $COS-O_2$-Gemischen.

Zunächst wurde die kleine TÖPLER-Pumpe A gefüllt, wobei der Druck an einem Manometer abzulesen war. Öffnete man dann schnell den Kapillarhahn zu dem auf die Messtemperatur gebrachten hochevakuierten Reaktionsgefäss, so trat in diesem die Verbrennung mit blauer Flamme ein, falls der vorgegebene Fülldruck geeignet gewählt war und in der Birne die untere kritische Grenze überschritten wurde. Nach Auftreten der Flamme wurde der Kapillarhahn sofort geschlossen. Um die Flamme gut zu erkennen, die bei hohen Temperaturen und den dort auftretenden kleinen Zünddrucken sehr schwach ist, wurde ein System von Spiegeln benutzt mit dessen Hilfe man von unten in den dunklen Ofen mit der Reaktionsbirne blicken konnte. Man las sodann den Druck am Manometer M_2 ab, der sich nach der Kontraktion in der Birne einstellte.

Es galt nun, den Zünddruck selbst zu ermitteln. Fand man beispielsweise, dass bei einem bestimmten Druck nach Öffnen des Kapillarhahnes Explosion eintrat, so wurde der Druck in der TÖPLER-Pumpe A allmählich so weit vermindert, bis nach schnellen Einströmenlassen des Gases in die Birne gerade keine Zündung mehr zu beobachten war. Dann stellte sich in dem Reaktionsgefäss ein Druck ein, der praktisch dem wahren Zünddruck entsprach. Eine minimale Fülldrucksteigerung in A bewirkte sofort wieder Zündung. Es liess sich auch die Kontraktion ermitteln, indem die Enddrucke abgelesen wurden, bei denen gerade noch, bzw. nicht mehr Zündung erfolgt war.

Die Reaktion trat eigentümlicherweise meist nur ein, wenn man das Gasgemisch schnell in das heisse Reaktionsgefäss einströmen liess. Induktionsperioden von etwa 5 Sekunden Dauer waren manchmal in dem weitesten Glasrohr zu beobachten. Bei langsamen Einströmenlassen der Gasmischung konnte niemals ein Umsatz beobachtet werden; dabei war es gleichgültig, ob die kritische Grenze noch nicht erreicht, oder schon überschritten war. Die Versuche konnten innerhalb von etwa 4 % reproduziert werden.

Obere Grenze. Die wahre Lage und Natur der oberen Zünddruckgrenze war nur sehr unvollkommen zu ermitteln, was auch in den englischen Arbeiten betont wird. Hier zeigte sich ebenfalls, dass nur bei schnellem schrittweisem Abpumpen des Gases Explosion auftrat, nie aber, wenn langsame und regelmässige Druckänderungen erfolgten. Um die Abpumpgeschwindigkeit zu variieren und in bestimmten Grenzen zu halten, wurde das Gasgemisch in das evakuierte Gefäss B aus dem Reaktionsrohr schrittweise eingelassen. Durch Änderung des Quecksilberstandes in B liess sich das Volumen über dem Quecksilberspiegel und somit auch die Geschwindigkeit des Absaugens ändern. Induktionszeiten konnten wir niemals beobachten; entweder trat sofort Zündung auf oder gar nicht. Alle diese Versuche wurden im Quarzrohr ausgeführt.

Die Versuche waren an sich reproduzierbar; trotz dessen kann aus ihnen kein bindender Schluss über die Existenz einer oberen Druckgrenze gezogen werden. Am ehesten geht das daraus hervor, dass mit steigender Temperatur die Grenze nach kleinen Drucken rückte, im Gegensatz zum Verhalten sämtlicher sonst bekannter oberen Grenzen. Ausserdem waren immer grössere Abpumpgeschwindigkeiten erforderlich, um noch eine Zündung zu erzielen. Bei 444° C konnte eine genügend schnelle Dilatation, die zur Zündung geführt

hätte, überhaupt nicht mehr erreicht werden. Wir haben uns überzeugt, dass dabei das Reaktionsgemisch nicht durch eine flammenlose Verbrennung schon beim Einfüllen abreagiert war. Es ist in keiner Weise einzusehen, wieso das Gemisch bei steigender Temperatur weniger entflammbar werden sollte, wenn es sich um eine echte Druckgrenze handelte.

Es kann der Einwand erhoben werden, dass auch die Zünddrucke an der unteren Grenze nicht einwandfrei ermittelt sind, da die gewählte Einfüllgeschwindigkeit noch nicht gross genug war. Bei noch grösseren Füllgeschwindigkeiten sollte sich dann die untere Grenze nach kleineren Drucken hin verschieben. Es lassen sich drei Umstände anführen, die zeigen, dass dieser Einwand nicht zu Recht besteht:

1. Weite Gefässe füllen sich langsamer als enge. Dies müsste eine Verschiebung nach höheren Drucken zu hervorrufen. Tatsächlich aber verschiebt sich in weiteren Gefässen die Zünddruckgrenze in der Richtung auf kleinere Drucke.

2. In dem 31·7 mm weiten Glasrohr wurden bisweilen Induktionsperioden von 2 bis 7 Sekunden vor der Explosion beobachtet. Es ergab sich, dass dabei die Zünddruckgrenze nicht verschoben wurde, sondern mit den Grenzen für die Entflammung ohne Induktion zusammenfiel.

3. Es besteht eine befriedigende Übereinstimmung der hier gemessenen Zünddruckgrenzen mit den von Bawn ermittelten (siehe Fig. 4), obgleich bei ihm stets grössere Induktionszeiten beobachtet wurden.

c) Oxydation von Monosilan.

Die Oxydation des Monosilans an der unteren Grenze, auf die wir uns beschränkten, wurde in der durch Fig. 2 wiedergegebenen Anordnung untersucht. Beide Gase konnten mit Hilfe zweier mit Quecksilber geeichter Pipetten P_1, P_2 in das kalibrierte Reaktionsrohr R eingefüllt werden. Dabei stand das Quecksilber unterhalb des Dreiwegehahnes H. Nach der Füllung mit dem Verbrennungsgemisch liess man das Quecksilber aus dem Niveaugefäss in dem Reaktionsrohr aufsteigen; dabei trat an der unteren Grenze Explosion ein, die trotz der benutzten kleinen Drucke gut sichtbar mit heller Flamme ablief. Nach dem Aufleuchten wurde der Hahn der Töpler-Pumpe sofort geschlossen, um aus dem Stand des Hg-Meniscus im Reaktionsrohr den Zünddruck berechnen zu können.

Die Versuchsrohre bestanden aus gewöhnlichem Glas; sie liefen oben in ein enges Röhrchen aus, durch das nach jedem Versuch Luft in das Reaktionsgefäss gelassen werden konnte. Vor dem erneuten Auspumpen des Gefässes wurde das Röhrchen wieder abgeschmolzen. Durch Vorversuche hatte sich herausgestellt, dass reproduzierbare Wandverhältnisse nur erhalten wurden, falls nach jedem Versuch das Reaktionsgefäss mit Luft gespült wird. Ferner musste eine Reihe von Versuchen in dem Gefäss bereits ausgeführt sein, so dass sich in ihm ein dünner Beschlag gebildet hatte. Erst nach 20 bis 30 Versuchen in einem neuen Gefäss, das sich zunächst ganz unregelmässig benahm, erhielt man gut reproduzierbare Messwerte, die sich zwanglos auf einer Kurve anordneten.

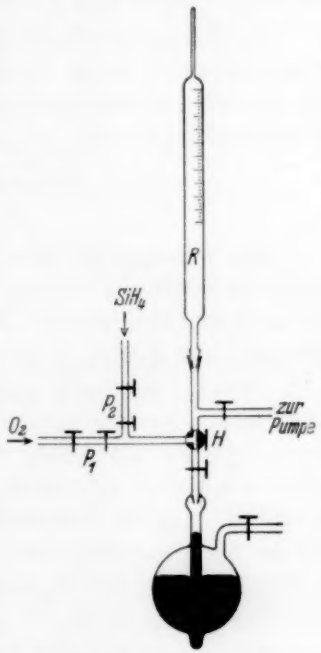

Fig. 2. Anordnung zur Messung kritischer Explosionsgrenzen von SiH_4–O_2-Gemischen.

Die Oxydation des Monosilans selbst ist kompliziert; je nach dem Mischungsverhältnis $SiH_4 : O_2$ gibt es verschiedene Reaktionsprodukte. Man erkennt den andersartigen Verlauf der Reaktion schon an der Färbung der Flamme, die sich mit dem Sauerstoffprozentsatz der Mischung ändert. Gemische mit einem Verhältnis $O_2 : SiH_4$ grösser als 0·8 verbrennen mit weisslich-blauer Flamme; mit abnehmendem O_2-Gehalt wird die Flamme gelb und schliesslich rot. Ein weisser Wandbeschlag bildet sich nur, falls das Verhältnis $O_2 : SiH_4$ grösser ist als 0·7 bis 0·8. Bei kleinerem Mischungsverhältnis treten braune, feste Reaktionsprodukte auf, die sich teils an der Wand, teils an dem Quecksilbermeniscus abscheiden. Der braune Beschlag löst sich allmählich in verdünnten Alkalien unter starker Gasentwicklung (amorphes *Si*!).

Es erwies sich als günstig, dass die ersten Versuche mit einem sauberen Gefäss zum Einstellen reproduzierbarer Wandverhältnisse bei Sauerstoffüberschuss vorgenommen wurden. Während für Mischungen mit kleinerem Mischungsverhältnis $O_2 : SiH_4$ als 0·8 auch dann noch

brauchbare Ergebnisse zu erhalten waren, wenn die Gefässwand schon mit starkem braunen Beschlag bedeckt war, tritt bei Mischungen mit höherem Sauerstoffgehalt in diesem Falle keine Zündung mehr ein. Die Reaktion, die braune Reaktionsprodukte liefert, ist also gegen Belegung der Wand mit Produkten viel weniger empfindlich als die Reaktionen, die bei grösseren Mischungsverhältnissen $O_2 : SiH_4$ als 0·8 vorliegen und weisse Beschläge liefern.

Die Reproduzierbarkeit dieser Messungen ist auf etwa 5% zu veranschlagen. Jeder Versuchspunkt, der in den weiterhin angeführten Figuren eingetragen ist, stellt einen Mittelwert aus 7 bis 8 Einzelmessungen dar.

Ergebnisse und Diskussion.

a) Kohlenoxysulfid.

Wir verwendeten stets ein stöchiometrisches Gemisch, so dass nach der Gleichung $2COS + 3O_2 = 2CO_2 + 2SO_2$ eine Kontraktion von 20% zu erwarten stand. Die Verbrennung war aber immer unvollständig. Wir fanden in den Glasrohren eine Kontraktion von 14 bis 15%; Thompson hatte etwa 16% beobachtet. Der Umsatz nahm mit steigender Temperatur und zunehmendem Rohrdurchmesser etwas zu. Im Quarzrohr betrug die Kontraktion durchweg 16%; denselben Wert gibt Bawn an, der ebenfalls mit Quarzgefässen arbeitete. Auf der Rohrwand bildete sich ausserdem ein hauchfeiner weisslicher Beschlag, der jedenfalls nicht aus Schwefel bestand. Etwas Schwefel wurde ausserdem abgeschieden und destillierte in die Verbindungsrohre.

Ein wesentlicher Unterschied im Verhalten des Quarzgefässes gegenüber den KOH-Rohren war nicht festzustellen. Vermutlich wurden die Wandverhältnisse durch den erwähnten Beschlag beherrscht, so dass die in tieferen Schichten befindliche Unterlage keinen Einfluss mehr auszuüben vermochte. Fig. 3 und 4 zeigen den Verlauf der unteren Zünddruckgrenze als Funktion der Temperatur für verschiedene Rohrdurchmesser. Die Messungen von Bawn fügen sich ganz gut ein. Dagegen passen die Daten von Thompson schlechter. Unter gleichen Verhältnissen war sein Gemisch weniger entzündlich als das von Bawn und das unsrige. Oberhalb von 500° C fand an Stelle der Explosionen nur noch ein schwaches Leuchten während des Einfüllens statt, so dass hier über die Grenze mit Sicherheit nichts mehr ausgesagt werden konnte. Qualitativ entsprechen die Kurven

der Erwartung, die man mit dem Auftreten einer unteren Grenze verknüpfen darf, da im weitesten Rohr bei konstanter Temperatur stets der kleinste Zünddruck auftrat. Wir halten es für unwahr-

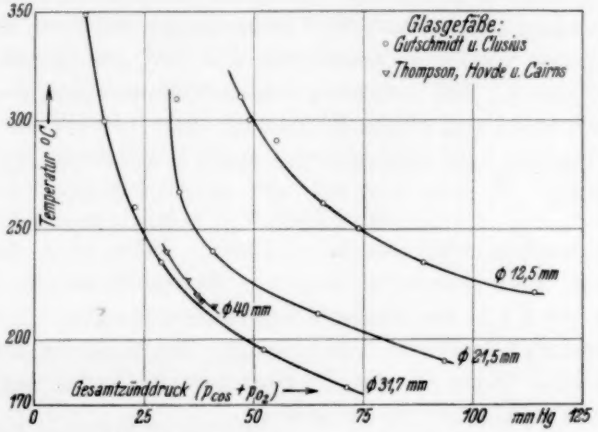

Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der unteren Zündgrenze von (3 O_2 + 2 COS)-Gemischen für Glasgefässe verschiedenen Durchmessers.

scheinlich, dass das ganze Phänomen eine rein thermische Ursache hat, indem das Gasgemisch adiabatisch durch eine beschleunigt verlaufende Reaktion bis zum Flammpunkt hochgeheizt wird. Gegen diese Erklärung spricht das Fehlen jeder merklichen Reaktion unterhalb der Grenze. Ausserdem ist dann schwer einzusehen, wieso gerade beim schnellen Gaseinlass in das Reaktionsgefäss die Explosion besonders prompt einsetzt.

Der Einfluss der Temperatur ist grösser als man für gewöhnlich bei der unteren Grenze beobachtet. Nach SEMENOFF[1]) lassen sich die Ergebnisse von BAWN und THOMPSON durch die Beziehung $\log (p_1 + p_2) = (A/T) + B$ dar-

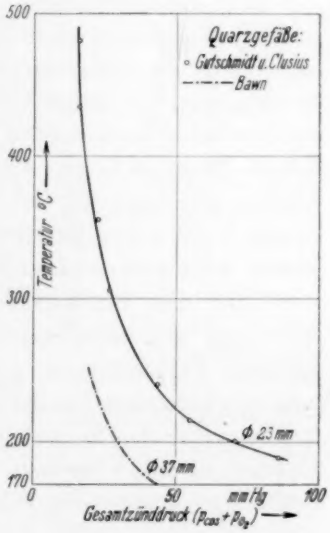

Fig. 4. Verlauf der unteren Zündgrenze von (3 O_2 + 2 COS)-Gemischen in Quarzgefässen.

[1]) SEMENOFF, N., Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford 1935.

stellen, wobei A und B Konstanten bedeuten. Demgegenüber sei betont, dass weder diese Gleichung noch ähnliche von SEMENOFF angegebene Formeln, in denen auf der linken Seite $\log p/T$ bzw. $\log p/\sqrt{T}$ steht, zur Darstellung unserer Ergebnisse geeignet sind. BAWN hat ein Temperaturbereich von 80°, THOMPSON gar nur von 20° untersucht, während wir im weitesten Glasrohr 170°, im Quarzrohr sogar 290° überdeckten. Erst in diesem grossen Temperaturintervall treten die Abweichungen von obiger Formel hervor.

Der Einfluss des Gefässdurchmessers d kann ganz gut durch die Beziehung

$$(p_1 + p_2)d^m = C$$

dargestellt werden, wenn man $m = 9/7$ setzt. Dabei ist m temperaturunabhängig. Nach SEMENOFF folgt aus BAWNS Versuchen für m ein Wert von etwa 1·5, aus denen THOMPSONS von etwa 1. C wächst mit sinkender Temperatur beschleunigt, wie folgende Zusammenstellung zeigt. Dabei ist der Durchmesser in Zentimeter und der Gasdruck in Millimeter Hg gemessen.

$t°$ C	290	260	225	190
C.	75	94	142	251

Die einfache Theorie der unteren Grenze würde $m = 2$ verlangen, wenn ein desaktivierender Einfluss des Gases nicht besteht. Die Unterschreitung des theoretischen Wertes zeigt schon, dass das Gas den Kettenabbruch entscheidend beeinflussen muss. Dieser Einfluss kann um so stärker hervortreten, als die untere Grenze bei verhältnismässig hohen Drucken liegt. Jedes Molekül unterliegt etwa 10^4 bis 10^5 Stössen im Gasraum, bevor es wieder auf die Wand trifft. Unter diesen Umständen darf der Einfluss des Gases bestimmt nicht mehr ausser Acht gelassen werden.

Über den Mechanismus der COS-Oxydation können nur Vermutungen geäussert werden. Es ist auffällig, dass die schwefelhaltigen Verbindungen COS, H_2S und CS_2 im Überschuss stets hemmend auf den Reaktionsverlauf wirken[1]). Wahrscheinlich spielt in der Kette das Schwefelmonoxyd eine Rolle, das ja nicht nur als Radikal in CS_2-Flammen[2]), sondern auch bei kleinen Drucken als beständige Verbindung bekannt geworden ist und bei der Schwefel-

[1]) Für gewöhnlich ist ein Überschuss an Sauerstoff hemmend; dies gilt z. B. für die Oxydation aller untersuchten Kohlenwasserstoffe. [2]) FOWLER und VAIDJA, Proc. Roy. Soc. London **132** (1931) 310.

oxydation als Zwischenprodukt auftritt[1]). Beim raschen Einlassen kann eine solche SO-Konzentration gebildet werden, dass genügend Ketten starten, die zur Zündung durch Verzweigung führen. Beim langsamen Einlassen wird dagegen so viel CO_2 und SO_2 gebildet, dass die Ketten vorzeitig abgebrochen werden: Zündung bleibt aus. Das Auftreten von Induktionsperioden muss dann so gedeutet werden, dass die Wand sowohl für die SO-, als auch die SO_2- und CO_2-Bildung in verschiedener Weise vergiftet ist, so dass die notwendige SO-Konzentration nur langsam erreicht wird.

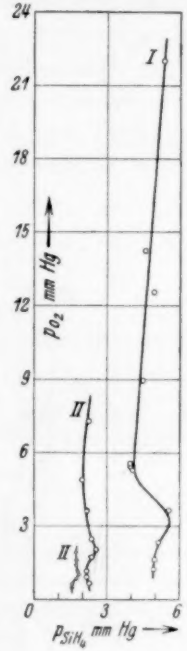

Fig. 5.
Zündkurven für 18° C von Monosilan—Sauerstoff-Gemischen. Die Glasrohre haben I: 11·0 mm; (grosse Kreise) II: 20·3 mm; (kleine Kreise) II: 31·9 mm Durchmesser.

b) Monosilan.

Die vollständige Verbrennung sollte nach der Gleichung

$$SiH_4 + 2\,O_2 = 2\,H_2O + SiO_2$$

Wasser und Kieselsäure ergeben.

Stock und Somiesky[2]) haben als erste gezeigt, dass die Verbrennung von Monosilan in Luft oder Sauerstoff viel komplizierter verläuft. Ausser festen, weissen Produkten entstehen bei Monosilanüberschuss feste, braune neben geringen Mengen flüchtiger Siliciumverbindungen. Die weissen Produkte enthalten polymeres Prosiloxan $[SiH_2(O)]_x$, Silicoameisensäureanhydrid $[SiH(O)]_2O)_x$ und auch Kieselsäure. Die braunen Produkte wurden als elementares Silicium angesprochen; es bleibt die Frage offen, ob diesem nicht ausserdem wasserstoffärmere, hochkondensierte Siliciumhydride beigemengt sind[3]).

Fig. 5 zeigt den merkwürdigen Verlauf der Zünddruckgrenzen für verschieden weite Rohre bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Der Gesamtzünd-

[1]) Schenk, P. W., Z. anorg. allg. Chem. **211**, 150 und Cordes, H. und Schenk, P. W., Z. anorg. allg. Chem. **214**, 33. [2]) Stock, A. und Somiesky, Ber. dtsch. chem. Ges. **49** (1916) 145; **55** (1922) 3961. [3]) Siehe z. B. auch Ogier, C. R. Acad. Sci. Paris **89** (1879) 1608. Stock, A., Stiebler und Zeidler, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1701.

druck $p_{SiH_4} + p_{O_2}$ beträgt nur wenige Millimeter Hg und vermindert sich mit kleiner werdendem Mischungsverhältnis $O_2 : SiH_4$. Der SiH_4-Zünddruck hängt nur wenig vom O_2-Zünddruck ab. Die Kurven zeigen für das Mischungsverhältnis $O_2 : SiH_4$ bei 0·6 bis 0·8, wo die Reaktion mit den braunen Produkten eintritt, eine Ausbuchtung nach höheren Drucken hin. Diese wird bei Gefässen mit grösserem Durchmesser oder bei höheren Temperaturen etwas flacher.

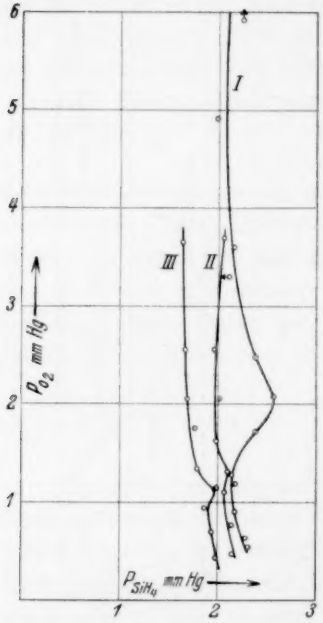

Fig. 6. Zündkurven (Isothermen) von Monosilan—Sauerstoff-Gemischen in einem Glasrohr von 20·3 mm Durchmesser. I: 18° C; II: 48° C; III: 84° C.

In qualitativer Hinsicht verhält sich die untere Grenze der SiH_4-Oxydation wie die übrigen bekannten Beispiele. Zu dem weitesten Rohre gehört wieder der niedrigste Zünddruck. Es wäre schwierig gewesen, zu grösseren Rohrdurchmessern als 32 mm überzugehen, da dann beim Mischen bereits sehr leicht Zündung eintritt. Im Augenblick des Einlassens werden alle Konzentrationsverhältnisse realisiert, bevor die homogene Mischung durch Diffusion erfolgt. Aus unseren Versuchen (siehe insbesondere die Kurven II, Fig. 5) geht nun hervor, dass mit zunehmender Rohrweite die Zündkurven bis zu sehr kleinen O_2-Drucken zu verfolgen sind, so dass man in Gefässen, die wenig weiter als 35 mm sind, bereits unter $\sim 0{\cdot}1$ mm schon Zündung gehabt hätte. Jetzt wird ganz verständlich, dass STOCK bei seinen Versuchen in grossen Kolben stets eine Entflammung beim Mischen fand.

Mit steigender Temperatur werden die Zündisothermen nach kleinen Drucken hin verschoben, wie Fig. 6 für ein Rohr von 20·3 mm Durchmesser zeigt[1]).

SEMENOFF hat bei seiner Theorie der unteren Grenze für den Fall, dass nur die Wand den Kettenabbruch bewirkt, den Ausdruck $p_1 \cdot p_2 \cdot d^2 = \text{const}$ erhalten, wobei d den Gefässdurchmesser und p_1,

[1]) Um die Zündkurven bei höherer Temperatur untersuchen zu können, wurde über das Versuchsrohr R in Fig. 2 ein mit Wasser gefüllter Glasmantel geschoben, der durch einen Tauchsieder erwärmt werden konnte.

p_2 die Zünddrucke der beiden Gase bedeuten. Unsere Ergebnisse lassen sich mit dieser Beziehung nicht ohne weiteres in Einklang bringen. Denn dann sollten die Zündkurven der Fig. 5 und 6 mindestens hyperbelähnlich verlaufen, wovon keine Rede sein kann.

Diese Unregelmässigkeit wird mit dem Umstand zusammenhängen, dass je nach dem Mischungsverhältnis verschiedene Reaktionswege eingeschlagen werden. Der für die Grenze charakteristische Mechanismus der Kettenverzweigung fordert das Auftreten energiereicher Zwischenprodukte auf dem Oxydationsweg zum Endprodukt. Bei welcher dieser Stufen der Bruttoumsatz stehen bleibt, wird bisweilen durchaus vom Mischungsverhältnis abhängig sein. Gerade für die untere Grenze wird die Annahme eines über den ganzen Konzentrationsbereich identischen Reaktionsmechanismus in praxi selten streng zutreffend sein. Bei der SEMENOFFschen Ableitung der oben erwähnten Beziehung ist dieser Möglichkeit jedenfalls nicht Rechnung getragen worden.

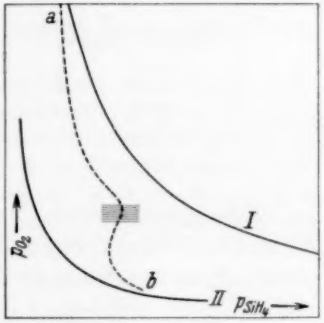

Fig. 7. Veranschaulichung des Zustandekommens der Form der SiH_4-Zündkurven durch Überlagerung zweier Reaktionen.

Bei Monosilan kann an der Verschiedenheit der Endprodukte die Überlagerung einzelner Reaktionen besonders klar erkannt werden; dieses Beispiel zeigt in der Tat auch die grössten bisher beobachteten Abweichungen von einem hyberpelähnlichen Verlauf der Zündkurve. Rückschliessend können wir daraus folgern, dass Abweichungen von dem SEMENOFFschen Idealfall der Hyperbel bisweilen in der Richtung einer Abhängigkeit der Reaktionswege von der Konzentration zu suchen sind, was man bisher immer übersehen hat.

Das Zustandekommen des eigentümlichen Verlaufes der Zündkurve beim SiH_4 kann man in folgender Weise erklären: In der schematischen Fig. 7 soll die ausgezogene Hyperbel I die ideale Zündkurve darstellen, die man finden würde, wenn der Reaktionsweg über dem ganzen Konzentrationsbereich die Produkte liefert, die bei O_2-Überschuss erhalten werden. In entsprechender Weise gilt die Hyperbel II, wenn ein anderer Mechanismus eingehalten wird, der für SiH_4-Überschuss charakteristisch ist. Die resultierende Zündkurve wird bei O_2-Überschuss in der Nähe von I etwa bei a beginnen;

mit sinkendem O_2-Gehalt der Mischung muss sie sich dann von I entfernen. In dem schraffierten Gebiet schlägt der Reaktionsweg von der Möglichkeit I entscheidend nach II um; die Zündkurve biegt immer mehr zurück, um auf die Kurve II nach *b* zuzustreben.

An und für sich sollte für ein bestimmtes Mischungsverhältnis die quadratische Abhängigkeit des Zünddrucks vom Gefässdurchmesser gut hervortreten, falls die Ketten an der Wand abgebrochen werden. Für grosse Monosilangehalte lässt sich ein solcher Vergleich durchführen; hier kommt die geforderte „Konstanz" des Produktes $p_{SiH_4} \cdot p_{O_2} \cdot d^2 = \text{const.}$ auch einigermassen zum Vorschein, wie folgende Tabelle zeigt:

Gefässdurchmesser d (cm)	p_{SiH_4} mm Hg	p_{O_2} mm Hg	$p_{SiH_4} \cdot p_{O_2} \cdot d^2$
3·19	1·56	0·38	6·0
2·03	2·30	0·56	5·3
1·10	4·93	1·20	7·2

Eine quantitative theoretische Darstellung der Ergebnisse beim Monosilan ist zur Zeit um so weniger zu erhoffen, als die Komplikation überlagerter Reaktionen, die in verschiedener Weise von den Wandbedingungen abhängen und nach der Temperaturabhängigkeit der Zündkurven verschiedene Aktivierungswärmen zeigen, genau berücksichtigt werden müsste.

Man kann übrigens überzeugt sein, dass kritische Druckgrenzen auch noch bei anderen Siliciumverbindungen vorliegen. Dies gilt nicht nur für die höheren Silane (Si_2H_6, Si_3H_8 . . .), sondern auch für SiH_3Cl und SiH_3CH_3[1]). Bei diesen beiden letzten Verbindungen bemerkt Stock ausdrücklich, dass sie an sich nicht selbstentzündlich sind, beim Schütteln mit Sauerstoff über Quecksilber aber explodieren. Stock weist auch darauf hin, dass Phosphin sich ähnlich verhält, während Knallgas sich nie in dieser Weise entzündet, so dass Funkenbildung durch Reibung zwischen Quecksilber und Glas nicht in Frage kommt. Sicher handelt es sich hier um kritische Druckgrenzen.

Will man einen allgemeinen Gesichtspunkt geltend machen, nach dem sich die Reaktionen in solche mit und in solche ohne kritische Druckgrenzen einteilen lassen, so findet man, dass kritische Druckgrenzen auftreten, wenn bei der Explosion eine Vermehrung der Molzahl nicht stattfindet. Man beobachtet dann nach der Explosion

[1]) Stock, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 704 und 707.

entweder eine Kontraktion oder zumindest Druckgleichheit. In der Tat sind kritische Grenzen bei der Oxydation von H_2[1]), CS_2[2]), H_2S[3]), CO[4]), PH_3[5]), S_8[6]), P_4[7]), Ge_2H_6[8]), COS und schliesslich SiH_4 bekannt geworden, wobei im Endeffekt stets Molzahlverminderung eintritt. Der innere Grund für dieses Verhalten scheint uns darin zu liegen, dass bei diesen Reaktionen die Reaktionsenergie sich auf wenige Molekülsorten zusammenballt, so dass Kettenverzweigung von diesen energiereichen Zentren aus bevorzugt erfolgen kann.

Die voranstehende Arbeit wurde im Phys.-Chem. Institut der Universität Göttingen durchgeführt; wir sind Herrn Prof. Dr. A. Eucken für die Überlassung der Institutsmittel zu grossem Dank verpflichtet.

[1]) Nach Thompson und Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London (A) **122** (1929) 610. Siehe auch Kopp, Kowalsky, Sagulin und Semenoff, Z. physik. Chem. (B) **6** (1930) 307. [2]) Thompson, Z. physik. Chem. (B) **10** (1930) 273. [3]) Farkas, L., Z. Elektrochem. **37** (1931) 670. Thompson und Kelland, J. chem. Soc. London **1932**, 1809. [4]) Kopp, Kowalsky, Sagulin und Semenoff, Z. physik. Chem. (B) **6** (1930) 307. [5]) Dalton und Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London (A) **125** (1929) 294. Dalton, Proc. Roy. Soc. London **128** (1930) 263. Trautz und Gabler, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 321. [6]) Semenoff und Rjabinin, Z. physik. Chem. (B) **1** (1928) 192. [7]) Chariton und Walta, Z. Physik **39** (1926) 547. Kowalsky, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 288. [8]) Dennis, Corey und Moore, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 657.

Würzburg, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Institutes der Universität.

Ferromagnetische Umwandlung und katalytische Aktivität. IV.

Hydrierung von CO und C_2H_4 über Nickel und CO_2-Bildung aus CO über der HEUSLER-Legierung $MnAlCu_2$.

Von

J. Arvid Hedvall und **Rune Hedin.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 9. 35.)

Es wird gezeigt, dass der Verlauf sämtlicher in der Rubrik genannter Prozesse durch das Verschwinden der ferromagnetischen Eigenschaften bei der CURIE-Temperatur diskontinuierlich geändert wird. Bei der Kontrolle wurde nicht nur die vorher[1]) angewendete Manometermethode benutzt, sondern mit sehr gutem Erfolg auch der Siemenssche „Rauchgasprüfer".

In zwei früheren Veröffentlichungen[1]) wurde der Einfluss des Verlustes des Ferromagnetismus auf den katalytischen Verlauf der Reaktionen $N_2O = N_2 + O$ und $2\,CO = CO_2 + C$ über Ni verschiedener Qualität nachgewiesen. Dabei wurden auch die benutzte Apparatur und Genauigkeitsforderungen eingehend beschrieben. Darauf wird hier hingewiesen, da auch bei der vorliegenden Arbeit, wo Anderes nicht erwähnt wird, in bezug auf diese Faktoren nichts geändert wurde.

Versuche mit Hydrierung von CO über Ni.

Als Katalysator wurden wie vorher Fräserspäne aus Elektrolytnickel von Falconbridge benutzt. Die Analyse dieses Ni-Präparates ist in den vorigen Veröffentlichungen mitgeteilt, und nach der ebenda wiedergegebenen Bestimmung liegt das CURIE-Intervall zwischen 364° und 370°[2]). Das CO wurde wie vorher hergestellt, gereinigt, getrocknet und in dem Gasometer mit O_2-freiem H_2[3]) im Verhältnis 1:3 gemischt. Nach vollständiger Homogenisierung wurde das Gas-

[1]) HEDVALL, J. A., HEDIN, R. und PERSSON, O., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 196. HEDVALL, J. A. und SANDFORD, F., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 455.
[2]) HEDVALL, J. A. und SANDFORD, F., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 456.
[3]) Durch ein Versehen in der Arbeit zusammen mit SANDFORD (siehe Anm. 2) wurde als Entfernungsmittel für Sauerstoff $NaHSO_3$ angegeben; es soll heissen $Na_2S_2O_4$ (alkal.).

gemisch wie gewöhnlich durch die Manometervorrichtung mit konstanter Geschwindigkeit in das im elektrischen Ofen angebrachte Katalysiergefäss eingeleitet.

Der Verlauf der Reaktion wurde nicht wie vorher durch Messung der Geschwindigkeit der Produktgase verfolgt. Die austretenden Gase wurden statt dessen bei jeder Versuchstemperatur, während 10 Minuten, in einem Gasometer unter konstantem Druck aufgesammelt und mit Hilfe eines Orsat-Apparates analysiert. Die Bildung der uns hier interessierenden Reaktionsprodukte kann schematisch folgendermassen dargestellt werden:

a) $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$.

b) $2CO = CO_2 + C$ (der unter Umständen mit Ni Ni_3C bildet)[1]).

c) C (eventuell Ni_3C) $+ 2H_2 = CH_4$.

d) $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$.

Bei den in Frage kommenden Versuchstemperaturen wurde also der Gehalt der Produktgase an CO, H_2, CH_4, CO_2 und C_2H_2 bestimmt. Weiter ist zu bemerken, dass der nach b) gebildete Kohlenstoff nie nachgewiesen werden konnte und offenbar also im Entstehungsmoment nach c) abreagiert.

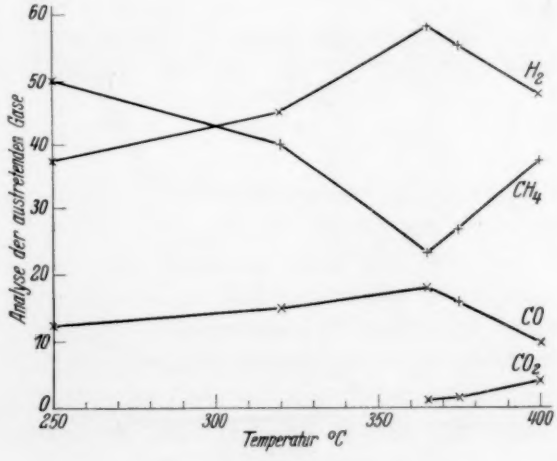

Fig. 1.

[1]) Bahr, H. A. und Bahr, T., Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 2177. Hedvall, J. A. und Sandford, F., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 462.

In Übereinstimmung mit unseren früheren Erfahrungen haben auch diese Versuche den ausgeprägten Einfluss des Verlustes des Ferromagnetismus auf den Verlauf der Umsetzung gezeigt. Ausserdem tritt die diesbezügliche Bedeutung der Kontaktzeit (Gasgeschwindigkeit) deutlich hervor. Kurvenmässig werden die Resultate unten angegeben.

In dem der Fig. 1 entsprechenden Versuch war die Gasgeschwindigkeit am grössten (2·5 cm³/min), d. h. die Kontaktzeit die kürzeste. Unter diesen Umständen und mit dem von uns gebrauchten Gasgemisch und grobkörnigen Katalysatorpräparat[1]) ist schon die Um-

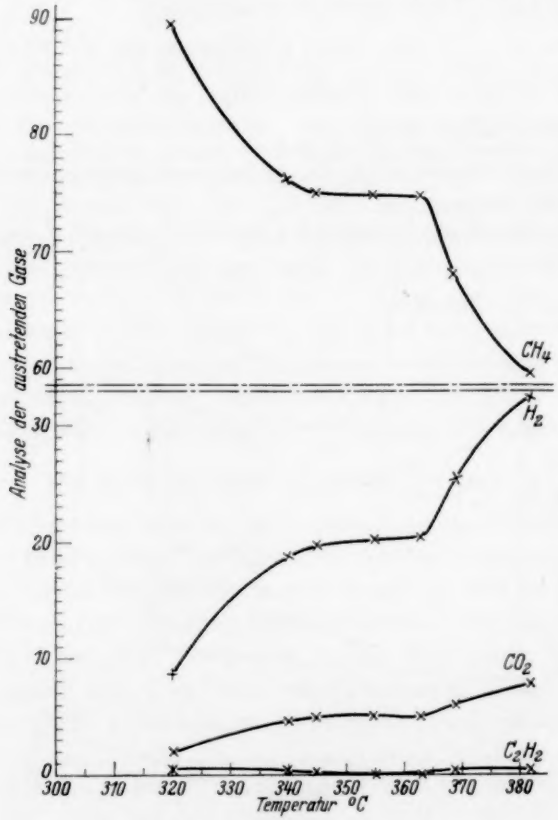

Fig. 2.

[1]) Hedvall, J. A., Hedin, R. und Person, O., Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 198.

setzung nach a) wie ersichtlich sehr unvollständig; unumgesetztes CO ist reichlich vorhanden. Die Bildung von CO_2 nach b) wird erst von der CURIE-Temperatur ab merklich, ein Verhalten, das sehr wohl mit der vorher nachgewiesenen Tatsache übereinstimmt, dass die Geschwindigkeit der katalytischen CO_2-Bildung über Ni aus CO ohne Beimischung von anderen Gasen beim CURIE-Punkt zunimmt[1]).

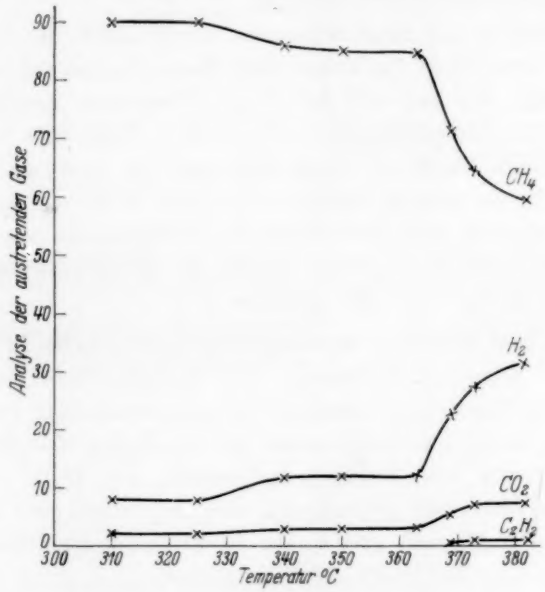

Fig. 3.

Aus dem bei dieser Reaktion gebildeten Kohlenstoff oder Carbid kann dann sekundär CH_4 gebildet werden (c). Dadurch und wohl ausserdem durch eine Erhöhung auch der primären CH_4-Bildung nach a) erklärt sich der in diesem Versuch — (Fig. 1) mit unvollständiger Umsetzung — wachsende CH_4-Gehalt der Produktgase von der CURIE-Temperatur an. In den beiden anderen Versuchen (Fig. 2 und 3) ist dies nicht der Fall, weil hier die geringere Gasgeschwindigkeit (0·65 bzw. 1·5 cm³/min), d. h. die längere Kontaktzeit, schon bei Temperaturen unter dem CURIE-Punkt ein vollständiges Abreagieren der Substratgase ermöglicht.

[1]) HEDVALL, J. A. und SANDFORD, F., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 455.

Die beim Verlust des Ferromagnetismus eintretende Geschwindigkeitserhöhung der CO_2-Bildung bedeutet in diesen letzteren Versuchen also, dass ein Teil CO der CH_4-Bildung nach a) entzogen wird. In gleicher Richtung wirkt die nur in diesen beiden Versuchen mit längerer Kontaktzeit beobachtete C_2H_2-Bildung nach d).

Versuch mit Hydrierung von C_2H_4 über Ni.

Anschliessend an diese Versuche wurde auch die katalytische Hydrierung von C_2H_4 in etwa demselben Temperaturgebiet über Ni untersucht. Es hat sich bei diesen Versuchen gezeigt, dass es schwer ist, die Hauptreaktion $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ rein zu erhalten. Nebenreaktionen machten unter Bildung von braunem Belag die Katalysatorfläche schnell inaktiv. In der Absicht, dies zu vermeiden, wurde mit sehr verschiedenen Verhältnissen von C_2H_4 und H_2 gearbeitet. Als Katalysator wurde ein Nickelpräparat mit dem CURIE-Intervall 355° bis 361° benutzt[1]).

Die einzigen Versuche, in denen reproduzierbare und mit unausgetauschtem Katalysatorpräparat sich wiederholende Resultate erhalten werden konnten, wurden mit einem Substratgas von $C_2H_4 : H_2 = 1:1$ ausgeführt. Das C_2H_4 wurde aus $C_2H_4Br_2$, Zn und C_2H_5OH nach GLADSTONE und TRIBE[2]) hergestellt, mit H_2O, $NaOH$ und H_2SO_4 gewaschen und getrocknet. Der H_2 wurde wie gewöhnlich sorgfältig gereinigt und mit C_2H_4 48 Stunden im Gasometer zur Homogenisierung des Gasgemisches gelassen.

Die Ausführung der Versuche geschah in vollständiger Übereinstimmung mit den in der ersten Mitteilung über den ferromagnetischen Einfluss auf katalytische Prozesse benutzten Vorrichtungen und sonstigen Bedingungen[3]). Die Geschwindigkeit des in den Katalysatorofen eintretenden Substratgases betrug 2·0 cm³/min. Diese Versuchsbedingungen waren hier für das Beobachten eines Effektes der gesuchten Art am vorteilhaftesten. Folgende Fig. 4 zeigt auch eine sehr deutliche Änderung des Kurvenverlaufes im CURIE-Intervall.

---

[1]) HEDVALL, J. A. und SANDFORD, F., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 456. [2]) GLADSTONE und TRIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **7** (1874) 364. [3]) HEDVALL, J. A., HEDIN, R. und PERSSON, O., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 196. HEDVALL, J. A. und SANDFORD, F., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 455.

Die drei Teile der Figur zeigen drei mit derselben Katalysatorbeschickung nacheinander erhaltene Knicke mit aus eben angeführten Gründen abnehmender Grösse. Als Ordinaten sind direkt die Manometerausschläge[1]) eingetragen. Die sonst vorgenommene Eichung der Manometer und daraus berechnete Reaktionsausbeute[2]) war hier der

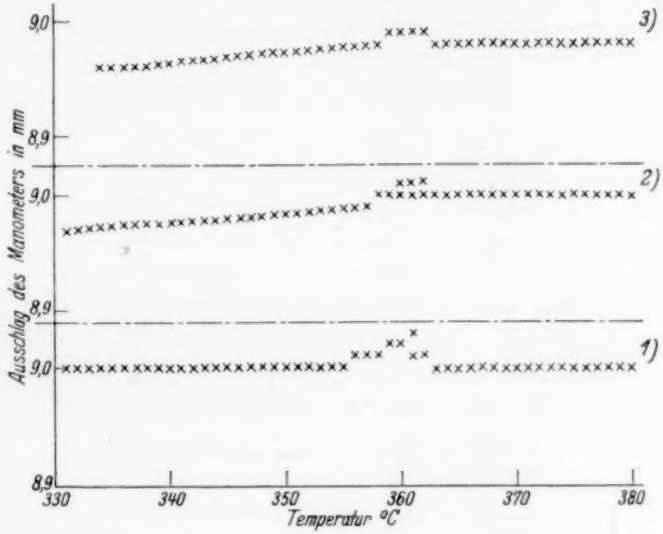

Fig. 4.

erwähnten unbekannten Nebenreaktionen wegen nicht mehr möglich. Charakteristisch ist das Auftreten eines Maximums im Temperaturgebiet des verschwindenden Ferromagnetismus, ebenso wie eine auffallende Schwankung der Manometerablesungen in demselben Gebiet (Doppelpunkte in der Figur).

Versuche mit der Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$ über der HEUSLER-Legierung $MnAlCu_2$ und mit Siemens „Elektrischem Rauchgasprüfer" als Kontrollapparat.

Die Legierung wurde durch Zusammenschmelzen der Komponenten im H_2 hergestellt und durch 48stündiges Erhitzen bei 220° homogenisiert. Das Produkt wurde in einem Mörser zu einer Korn-

[1]) Vgl. Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 199. [2]) Vgl. Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 201.

grösse von etwa 1 mm Kantenlänge zerkleinert. Das CURIE-Intervall wurde wie vorher bestimmt, und das Ergebnis geht aus der Kurve (Fig. 5a) hervor. In guter Übereinstimmung mit den anders ausgeführten Bestimmungen von VALENTINER und BECKER[1]) beginnt der steile Abfall der ferromagnetischen Feldstärke kurz über 330°. Die genannten Forscher geben 330° als CURIE-Temperatur ihres Präparates an. Wie indes bekannt, können auch geringe Unterschiede sowohl chemischer als mechanischer Art recht beträchtliche Verschiebungen der CURIE-Temperatur hervorrufen.

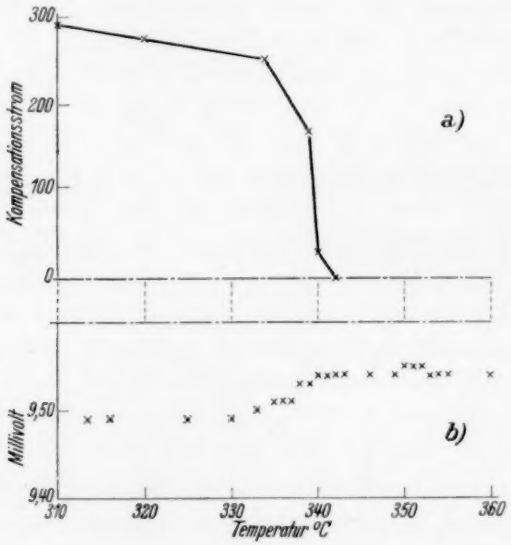

Fig. 5.

Das *CO* wurde wie in der ersten, hier beschriebenen Versuchsreihe hergestellt und aus dem Gasometer mit Hilfe eines RIESENFELDschen Gasgeschwindigkeitsmessers mit genau konstanter Geschwindigkeit (1·53 cm^3/min) in den Katalysatorofen eingelassen. Zum Verfolgen des Reaktionsverlaufes wurde aber dann eine ganz andere Apparatur gebraucht. Es schien uns nämlich interessant zu prüfen, ob nicht der Siemenssche „Elektrische Rauchgasprüfer" auch für unsere Zwecke brauchbar wäre. Dieser Apparat gründet sich be-

[1]) VALENTINER, S. und BECKER, G., Z. Physik **93** (1935) 629.

kanntlich auf der mit der Zusammensetzung des Gases geänderten Wärmeleitfähigkeit. Da solche Apparate in der Literatur mehrmals beschrieben worden sind, kann hier ohne wiederholtes Reproduzieren der Figuren darauf hingewiesen werden[1]).

Durch Entgegenkommen der hiesigen Firma „Siemens Elektriska Aktiebolaget" wurde für orientierende Zwecke eine Kombination von luftgefüllter Vergleichskammer, Messkammer und einem in CO_2-Prozent geteilten elektrischen Zeigerinstrument, das wir allerdings zur Erzielung grösserer Empfindlichkeit gegen einen Millivoltmeter austauschten, kostenlos zur Verfügung gestellt.

Für so geringe Gasquantitäten und Geschwindigkeiten, wie in unseren Versuchen vorkommen, ist die genannte Ausführung des Rauchgasprüfers natürlich nicht ganz geeignet. Wir konnten aber selbstverständlich keine eingreifenderen Änderungen damit vornehmen, sondern begnügten uns damit den mittleren Teil des Mittelrohres (zwischen den Abzweigungen) der Messkammer zuzustopfen und den Eintrittsteil desselben Rohres durch eine ganz schmale Zuleitung zu ersetzen) vgl. Fig. 4 der Fussnote 1 a).

Das Resultat unseres Versuches, eine Standardausführung des Rauchgasprüfers für unsere Zwecke zu benutzen, zeigt Fig. 5 b. Da das Messgebiet des Apparates nicht für so CO-reiche Gase geplant war, haben wir vorläufig auf die direkt quantitative Darstellung der Umsetzung verzichtet. Die Ordinaten geben daher nur die Ausschläge des Millivoltmeters an. Es tritt aber mit sehr grosser Deutlichkeit die mit dem verschwindenden Ferromagnetismus einsetzende Vergrösserung der Ordinaten, d. h. Erhöhung der CO_2-Ausbeute, hervor. Der Einfluss der den Ferromagnetismus bedingenden Elektronenzustände und Raumstruktur[2]) auf das Aktivierungsvermögen der Katalysatoren scheint sich also auch für die Heusler-schen Legierungen geltend zu machen. Es soll hier allerdings hervorgehoben werden, dass bei Temperaturen über dem Curie-Intervall auch direkte, kristallographische Strukturänderungen auftreten[3]), welche natürlich — in Übereinstimmungen mit unseren vorher veröffentlichten, diesbezüglichen Befunden — auch eine Änderung der Katalysierfähigkeit hervorrufen können.

[1]) Vgl. z. B. a) Arch. Techn. Messen **5**, 723 bis 726 und b) Z. angew. Ch. **45** (1932) 531. [2]) Bradley, A. J. und Rodgers, J. W., Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 340. [3]) Valentiner, S. und Becker, G., loc. cit., S. 632.

Zum Schluss sei hier erwähnt, dass wir mit dem Rauchgasprüfer auch den vorher mit anderer Apparatur[1]) untersuchten N_2O-Zerfall über Ni mit sehr gutem Erfolg kontrolliert haben. Versuche sind jetzt im Gang mit einer an unsere Bedürfnisse noch besser angepassten Apparatur, und zwar durch Anwendung von einem „Geber" mit Vergleichskammer für beliebig gewählte, strömende Gase. Mit dieser Form des Siemensschen Rauchgasprüfers ist es uns gelungen, ähnliche Effekte auch beim CURIE-Punkt des Eisens und des Magnesiumferrits nachzuweisen. Darüber soll bald näher berichtet werden.

Die Untersuchung wurde durch eine Subvention aus der Nobelstiftung der Kgl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften ermöglicht.

[1]) HEDVALL, J. A., HEDIN, R. und PERSSON, O., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 196. HEDVALL, J. A. und SANDFORD, F., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 455.

Chalmers Technische Hochschule, Chemisches Laboratorium III.
September 1935.

Die Austauschgleichgewichte zwischen Deuterium und Ammoniak.

Von

Karl Wirtz.

(Eingegangen am 5. 10. 35.)

Das Ziel der Arbeit ist die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten sämtlicher Austauschreaktionen, die in einem System von Ammoniak und isotopem Wasserstoff möglich sind. Es wird ein Weg angegeben, der es im Prinzip gestattet, alle diese Konstanten aus Konzentrationsmessungen des Gleichgewichtswasserstoffes zu bestimmen. Es zeigt sich jedoch, dass die Versuchsgenauigkeit vorläufig nicht hinreicht, diesen Weg vollständig auszunutzen. Es ist notwendig, die Gleichgewichtskonstanten, die den Austausch der schweren Ammoniakmoleküle untereinander regeln, aus spektroskopischen Daten zu berechnen. Dann lässt sich die Gleichgewichtskonstante für den Austausch des ersten *D*-Atoms zwischen Ammoniak und Deuterium aus den Messungen gewinnen (Tabelle 2). Die Austauschreaktion wird an einem auf 300° C erhitzten *Pt*-Draht katalysiert. Zum Schluss wird der „*D*-Verteilungsquotient" zwischen Wasserstoff und Ammoniak aus den Versuchen bestimmt (Tabelle 4).

§ 1. Vorbemerkungen zur Ermittelung der Gleichgewichtskonstanten[1]). Befinden sich in einem abgeschlossenen Raum schwerer Wasserstoff und Ammoniak und stellt man auf irgendeine Weise das Gleichgewicht zwischen ihnen her, so besteht die Möglichkeit zur Bildung folgender sieben Moleküle:

$$NH_3,\ NH_2D,\ NHD_2,\ ND_3,\ H_2,\ D_2,\ HD.$$

Die Gleichgewichtsbeziehungen dieser sieben Moleküle untereinander können durch sieben Gleichungen beschrieben werden. Berücksichtigt man, dass in dem abgeschlossenen Reaktionssystem die Mengen der reagierenden Atome sich nicht ändern, so liefert dieses, da es sich um drei verschiedene Sorten von Atomen handelt, drei Gleichungen. Die Zahl der unabhängigen Gleichgewichtsbeziehungen reduziert sich also auf vier. Die Gleichgewichtskonstante des Austausches der Wasserstoffe untereinander haben Urey und Rittenberg[2]) angegeben. Wählt man sie als eine der vier zu bestimmenden, so bleiben noch drei Konstanten unbekannt. Ermittelt man sie, so

[1]) Herrn Dr. Förster bin ich für seine Hilfe bei den Überlegungen dieses Paragraphen zu Dank verpflichtet. [2]) Urey, H. C. und Rittenberg, D., J. chem. Physics **1** (1933) 137. Rittenberg, D., Bleakney, W. und Urey, H. C., J. chem. Physics **2** (1934) 48.

beherrscht man die Gleichgewichtsverhältnisse des ganzen Systems. Dieses soll im folgenden versucht werden.

Geht man von reinem leichtem Ammoniak und Wasserstoff, der beide Isotope enthält, aus, so gilt für ein sich einstellendes Gleichgewicht folgende Umsatzgleichung, in der die Konstanten c die Konzentrationen angeben:

$$c_1' NH_3 + c_2' D_2 + c_3' HD + c_4' H_2 \rightarrow$$
$$c_1 NH_3 + c_2 NH_2D + c_3 NHD_2 + c_4 ND_3 + c_5 H_2 + c_6 HD + c_7 D_2. \quad (1)$$

Besteht der verwendete Wasserstoff aus reinem schwerem Wasserstoff, so sind c_3' und c_4' gleich Null, was bei den im folgenden beschriebenen Versuchen stets der Fall war. Aus Gleichung (1) lesen wir zunächst die Gleichungen ab, die aus den konstanten Atommengen folgen:

$$\left.\begin{aligned} c_1' = c_1 + c_2 + c_3 + c_4 = C_N &= \text{Konzentration der } N\text{-Atome im System;} \\ 3\,c_1' + c_3' + 2\,c_4' = 3\,c_1 + 2\,c_2 + c_3 + 2\,c_5 + c_6 = C_H &= \text{Konzentration der } H\text{-Atome im System;} \\ 2\,c_2' + c_3' = c_2 + 2\,c_3 + 3\,c_4 + c_6 + 2\,c_7 = C_D &= \text{Konzentration der } D\text{-Atome im System.} \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Wir wählen folgende Reaktionen, deren Konstanten bestimmt werden sollen:

$$\left.\begin{aligned} NH_3 + HD &= NH_2D + H_2, & \frac{[NH_2D][H_2]}{[NH_3][HD]} &= \frac{c_2 c_5}{c_1 c_6} = K_1, \\ NH_3 + NHD_2 &= 2\,NH_2D, & \frac{[NH_2D]^2}{[NH_3][NHD_2]} &= \frac{c_2^2}{c_1 c_3} = K_2, \\ ND_3 + NDH_2 &= 2\,NHD_2, & \frac{[NHD_2]^2}{[ND_3][NDH_2]} &= \frac{c_3^2}{c_4 c_2} = K_3. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Als vierte Reaktion wollen wir, wie gesagt, die Reaktion der Wasserstoffe untereinander betrachten:

$$H_2 + D_2 = 2\,HD, \quad \frac{[HD]^2}{[H_2][D_2]} = \frac{c_6^2}{c_5 c_7} = K_U. \quad (3\,a)$$

K_1, K_2 und K_3 gilt es zu bestimmen. Ein Austausch zwischen Deuterium und Ammoniak lässt sich experimentell etwa dadurch verfolgen, dass man nach Einstellung des Gleichgewichtes den Wasserstoff von dem Ammoniak durch Ausfrieren trennt und auf seinen D-Gehalt (G) untersucht. Man hat dann einen Weg zu suchen, wie man von der Zusammensetzung G des Gleichgewichtswasserstoffes zu den Konstanten K_1, K_2, K_3 gelangt. Ein solcher Weg ist der folgende:

Aus den Gleichungen (3) folgt:

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= c_4 \frac{K_2^2 K_3}{K_1^3 K_U^3} \cdot \frac{c_6^3}{c_7^3} = c_4 A_3 v^3, \quad c_2 = c_4 \frac{K_2^2 K_3}{K_1^2 K_U^2} \cdot \frac{c_6^2}{c_7^2} = c_4 A_2 v^2, \\ c_3 &= c_4 \frac{K_2 K_3}{K_1 K_U} \cdot \frac{c_6}{c_7} = c_4 A_1 v, \quad c_5 = \frac{c_6^2}{c_7 \cdot K_U} = \frac{c_6}{K_U} \cdot v, \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

worin $v = \frac{c_6}{c_7}$ ist und die A_i die Bedeutung haben:

$$A_1 = \frac{K_2 K_3}{K_1 K_U}, \quad A_2 = \frac{K_2^2 K_3}{K_1^2 K_U^2}, \quad A_3 = \frac{K_2^2 K_3}{K_1^3 K_U^3}.$$

Eliminiert man mit Hilfe der Gleichungen (4) aus den Gleichungen (2) die Grössen c_1, c_2, c_3, c_5 und aus den sich ergebenden Gleichungen die Grössen c_4 und c_6, so erhält man folgende Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} &A_1 v \left(\frac{C_H - C_D}{1 + \frac{2v}{K_U}} - \frac{2C_N - C_D}{1 + \frac{2}{v}} \right) + A_2 v^2 \left(\frac{C_H - 2C_N}{1 + \frac{2v}{K_U}} + \frac{C_N - C_D}{1 + \frac{2}{v}} \right) \\ &+ A_3 v^3 \left(\frac{C_H - 3C_N}{1 + \frac{2v}{K_U}} - \frac{C_D}{1 + \frac{2}{v}} \right) = \frac{C_D - 3C_N}{1 + \frac{2}{v}} - \frac{C_H}{1 + \frac{2v}{K_U}}. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Sie ist linear in den A_i und stellt die Verbindung her zwischen den drei unbekannten K_i, den Ausgangskonzentrationen und dem Wert v, der sich aus den gemessenen G nach folgender mit Hilfe von (1) und (4) abgeleiteter Formel berechnen lässt

$$G = \frac{c_6 + 2c_7}{2c_5 + 2c_6 + 2c_7} = \frac{1 + \frac{v}{2}}{1 + v + \frac{v^2}{K_U}}. \quad (6)$$

Um die Werte A_1, A_2, A_3 zu ermitteln, ist es notwendig, drei verschiedene Koeffizientensysteme der Gleichung (5) zu bestimmen. Dieses entspricht der Ausführung dreier Versuche mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen. Im Prinzip besteht also die Möglichkeit, die Gleichgewichtskonstanten aller Austauschreaktionen zwischen schwerem Wasserstoff und Ammoniak aus der Zusammensetzung des Gleichgewichtswasserstoffes aus drei Versuchen zu erhalten.

§ 2. Experimentelles. Die Ausgangssubstanzen waren mehrfach im Vakuum destilliertes Ammoniak und 100%iger schwerer Wasserstoff, der aus D_2O elektrolytisch gewonnen und durch Diffusion durch Palladium gereinigt wurde. Beide Gase gelangten in genau bestimmbaren Mengen in ein Gefäss von etwa 30 cm^3 Inhalt, wo sie an einem elektrisch geheizten Platindraht reagierten. Der Druck betrug dabei etwa 30 bis 40 mm *Hg*. Die Temperatur des *Pt*-Drahtes

betrug 300° C. Unterhalb dieser Temperatur verlief die Reaktion nur sehr langsam. Bei höherer Temperatur wurde nicht gemessen, da die Gefahr eines Zerfalles des Ammoniaks bestand. Bei 300° C blieb die Zersetzung des Ammoniaks unterhalb der Beobachtungsfehler. Die Temperatur des Drahtes wurde durch eine Widerstandsmessung in einer Brückenschaltung bestimmt. Das Gleichgewicht war nach etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden erreicht. Aus dem Reaktionsgefäss konnten durch eine Schleuse kleine Mengen des Gasgemisches zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes abgezapft werden. Sie gelangten zunächst in eine Ausfrierfalle mit flüssiger Luft, in der das Ammoniak beseitigt wurde. Die Zusammensetzung des übrigbleibenden Wasserstoffes wurde mit Hilfe der Mikrowärmeleitfähigkeitsmethode von Farkas[1]) untersucht. Auf die gegenüber der Farkasschen etwas veränderte Messanordnung soll bei anderer Gelegenheit eingegangen werden. Es wurde auch versucht, bei 300° C Ammoniak und Deuterium in einem Quarzgefäss ohne Katalysator homogen zur Reaktion zu bringen, was jedoch in Übereinstimmung mit den Versuchen von H. S. Taylor und Mitarbeitern nicht gelang[2]).

Tabelle 1. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Versuch Nr.	Konzentration in mm Hg		D-Gehalt G des Gleichgewichtswasserstoffs in Prozent	v (berechnet nach Gleichung (6))
	NH_3	D_2		
1	20	10	23·0	6·31
2	20	10	23·5	6·15
3	20	10	20·1	7·49
4	20	10	21·0	7·07
			Mittel: 21·9	
5	16	24	46·5	2·21
6	16	24	45·5	2·30
7	16	24	45·5	2·30
8	16	24	44·0	2·43
9	16	24	44·3	2·41
			Mittel: 45·2	
10	7	33	74·5	0,672
11	7	33	72·2	0·756
12	7	33	72·5	0·741
13	7	33	73·0	0·724
			Mittel: 73·1	

[1]) Farkas, A. und L., Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 467.
[2]) Taylor, H. S. und Jungers, J. C., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 660.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt.

Die Messungen wurden für drei verschiedene Konzentrationsverhältnisse ausgeführt, die so gewählt waren, dass die Anzahl der *D*- und *H*-Atome sich wie 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3 verhielten. Man kann sich leicht überlegen, dass, je mehr dieses Verhältnis von 1 abweicht, desto mehr etwaige Versuchsfehler das Resultat beeinflussen müssen. Man sieht aus der Tabelle 1, dass bei gleichen Ausgangskonzentrationen die Zusammensetzung des Gleichgewichtswasserstoffes um etwa $\pm 1\,\%$ schwankt.

§ 3. Die Auswertung der Versuchsergebnisse. Versucht man mit den experimentellen Werten der Tabelle 1 oder den darin angegebenen Mittelwerten die Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung (5) zu berechnen, so zeigt sich, dass die Versuchsfehler das Endresultat so stark beeinflussen, dass, will man für K_1, K_2, K_3 nicht offenbar völlig unrichtige Werte erhalten, die Messgenauigkeit auf mindestens $\pm 0{\cdot}2$ bis $0{\cdot}3\,\%$ erhöht werden müsste. Dies gilt für sämtliche Konzentrationsverhältnisse, nicht nur für die drei gewählten. Nun lässt sich diese Genauigkeit nach den Angaben von FARKAS zwar mit der Mikromethode erreichen. Bei unseren Versuchen glaubten wir jedoch mit einer Unsicherheit von $\pm 0{\cdot}5\,\%$ rechnen zu müssen. Hierzu addieren sich noch die Fehler, die bei der Ausführung der Reaktion unterlaufen. Die Schwankung in den Versuchsergebnissen zeigt die Wirkung all dieser Unsicherheiten. Infolge des Ganges der Rechnung kann eine Schwankung der Werte G um eine Einheit in der zweiten Stelle eine Änderung in einer der Gleichgewichtskonstanten um fast 50 % im ungünstigsten Falle hervorrufen. Dadurch erwies sich die Bestimmung der Konstanten K_1, K_2, K_3 auf dem in § 1 angegebenen Wege als vorläufig nicht möglich.

Es wurde deswegen darauf verzichtet, alle drei Konstanten K_i experimentell zu bestimmen. Wir beschränkten uns vielmehr auf die Bestimmung von K_1 mit Hilfe der Gleichung (5), welche das Austauschgleichgewicht zwischen Ammoniak und Deuterium regelt. Für K_2 und K_3 waren dazu vernünftige Werte anzunehmen. Würde die Verteilung der *D*-Atome auf die Ammoniakmoleküle NH_2D und NHD_2 nur dem Zufall unterliegen, so müsste $K_2 = K_3 = 3$ sein. Erfahrungsgemäss dürften die wirklichen Werte hiervon merklich abweichen. Wir haben deshalb die Konstanten K_2 und K_3 aus spektroskopischen

Daten bestimmt[1]). Hierzu ist die Kenntnis der Trägheitsmomente und der Schwingungs-Nullpunktsenergien der beteiligten Moleküle notwendig. Die Trägheitsmomente wurden unter Zugrundelegung der bekannten Dimensionen des NH_3-Moleküls berechnet. Zur Berechnung der Nullpunktsenergien wurden die von HOWARD[2]) unter Annahme eines einfachen Modells auf Grund des experimentell bestimmten Spektrums von NH_3 berechneten Frequenzen benutzt, auch soweit sie von den etwa gemessenen abweichen, damit Fehler, die durch das Modell hineingetragen werden, sich möglichst kompensieren[3]). Dies dürfte besonders bei den Konstanten K_2 und K_3 der Fall sein.

Die Werte sind:

$$K_2 = 3{\cdot}03 \cdot e^{-\frac{169}{T}}; \qquad K_3 = 3{\cdot}22 \cdot e^{-\frac{60}{T}},$$

was für $T = 573°$ abs. ergibt:

$$K_2 = 2{\cdot}30; \qquad K_3 = 2{\cdot}89.$$

An diesen Werten sind, wie gesagt, wegen des vereinfachten HOWARDschen Modells wahrscheinlich noch Korrekturen anzubringen, die jedoch für unsere Betrachtungen keine wesentliche Rolle spielen dürften.

Berechnen wir nun mit diesen Werten von K_2 und K_3 und unseren Messergebnissen (Tabelle 1) aus Gleichung (5) den Wert von K_1, so erhalten wir die in Tabelle 2 angegebenen Resultate. Für K_U wurde dabei nach UREY und RITTENBERG für $T = 300°$ C der Wert 3·7 eingesetzt. Den Versuchen 5 bis 9 ist das grösste Gewicht zuzuschreiben, da wegen der ausgeglichenen Ausgangskonzentrationen hier die Messgenauigkeit am grössten ist[4]). Die Schwankungen sind dement-

Tabelle 2. Die aus den Messungen ermittelten Werte der Konstanten K_1 bei 300° C.

Versuch Nr.	K_1	Versuch Nr.	K_1	Versuch Nr.	K_1
1	1·7	5	1·7	10	1·7
2	1·6	6	1·8	11	3·4
3	2·0	7	1·8	12	2·8
4	1·8	8	2·0	13	2·3
		9	2·0		
Mittel:	1·8		1·9		2·5
		Gesamtmittel:	2·0		

[1]) Meinem Kollegen, Herrn Dr. FÖRSTER, bin ich für die Ausführung dieser Rechnungen sowie der nachfolgenden der Konstanten K_1 zu grösstem Dank verpflichtet. [2]) HOWARD, I. B., J. chem. Physics **3** (1935) 207. [3]) Anharmonizitäten wurden nicht berücksichtigt. [4]) Vgl. WIRTZ, K., Naturwiss. **23** (1935) 721.

sprechend hier am kleinsten. Berechnet man aus spektroskopischen Daten unter denselben Voraussetzungen wie oben den Wert für K_1, so erhält man:

$$K_1 = 0{\cdot}95 \cdot e^{-\frac{378}{T}}.$$

Dies ergibt:

$$K_1 = 1{\cdot}82 \text{ für } T = 573° \text{ abs.},$$

in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Hiernach ist es wahrscheinlich, dass auch die berechneten Werte K_2 und K_3 den wirklichen nahe kommen. Weiter kann man erwarten, dass auch die Temperaturabhängigkeit der berechneten Werte angenähert richtig ist. Interessiert man sich also für die K_i bei anderen Temperaturen, so dürften sich die Werte innerhalb nicht allzu grosser Fehlergrenzen durch die angegebenen Formeln ermitteln lassen.

§ 3. Vergleich der experimentell und theoretisch bestimmten Zusammensetzung des Gleichgewichtswasserstoffes. Es liegt nahe, sich die Frage vorzulegen, wie sich der Gleichgewichtswasserstoff zusammensetzen muss, wenn man die berechneten Gleichgewichtskonstanten als richtig annimmt. Hierzu löst man die Gleichung (5) nach v auf. Es ergibt sich eine Gleichung 5. Grades für v, die wir hier der Vollständigkeit halber hinschreiben:

$$\left.\begin{aligned} &2\frac{A_3}{K_U}\cdot C_D \cdot v^5 + \left[A_3(C_D - C_H + 3C_N) + \frac{2A_3}{K_U}(C_D - C_N)\right]v^4 \\ &+ \left[2A_3(3C_N - C_H) + A_2(C_D - C_H + C_N) + \frac{2A_1}{K_U}(C_D - 2C_N)\right]v^3 \\ &+ \left[2A_2(2C_N - C_H) + A_1(C_D - C_H - C_N) + \frac{2}{K_U}(C_D - 3C_N)\right]v^2 \\ &+ [2A_1(C_N - C_H) + C_D - C_H - 3C_N]v - 2C_H = 0. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Diese Gleichung lässt sich für bestimmte Ausgangskonzentrationen und vorgegebene K_i ohne Schwierigkeit graphisch lösen. Unsere numerischen Rechnungen zeigen, dass sie für die von uns betrachten Fälle nur eine brauchbare Lösung liefert. Mit Hilfe von Gleichung (6) erhält man dann die Werte für G, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Tabelle 3. Experimentell und theoretisch bestimmte Zusammensetzung des Gleichgewichtswasserstoffes.

Versuch Nr.	Wasserstoffzusammensetzung in Prozent G*)gem.	$G_{ber.}$
1 bis 4	Mittel: 21·9	20·8
5 bis 9	Mittel: 45·2	45·2
10 bis 13	Mittel: 73·1	74·0

*) Einzelwerte siehe Tabelle 1.

Die Werte stimmen innerhalb der Messfehler überein. Aber der in § 2 erwähnte Umstand, dass kleine Änderungen der Werte G bei der Umrechnung grosse Schwankungen der K_i hervorrufen, bedeutet, dass umgekehrt aus dieser Übereinstimmung nur auf die Richtigkeit der berechneten Werte der K_i innerhalb erheblicher Grenzen geschlossen werden kann.

§ 4. Der D-Verteilungsquotient. Bei Austauschreaktionen wie der vorliegenden kann man ein Bild des Gleichgewichtes durch die Angabe der „Verteilung" des schweren Wasserstoffes zwischen den Reaktionspartnern erhalten. Ein Mass für diese Verteilung ist der „D-Verteilungsquotient"[1]):

$$\frac{D/H \text{ im Austauschpartner}}{D/H \text{ im Wasserstoff}} = V.$$

Sind die Affinitätsverhältnisse der beiden Austauschpartner für H und D gleich, so ist $V = 1$. Ein V ungleich 1 bedeutet also Unterschiede in diesen Affinitätsverhältnissen. In Übereinstimmung mit den unten angeführten Ergebnissen kann man erwarten, dass V von den Konzentrationsverhältnissen nur wenig abhängt. V kann auch bei solchen Reaktionen noch ermittelt werden, bei denen wegen der grossen Zahl der Wasserstoffatome im Austauschpartner so viele verschiedene „schwere" Moleküle möglich sind, dass die explizite Bestimmung der zugehörigen Gleichgewichtskonstanten nicht mehr durchgeführt werden kann.

Man kann den Verteilungsquotienten entweder aus der Abnahme des D-Gehaltes des einen Austauschpartners oder aus der Zunahme des D-Gehaltes des anderen Austauschpartners oder aber aus beiden Werten zusammen erhalten. Die beiden ersten Wege erfordern grosse Messgenauigkeit, da Fehler, die z. B. bei der Bestimmung der Wasserstoffzusammensetzung gemacht werden, in die Bestimmung des D-Gehaltes des Austauschpartners und in die Quotientbildung im selben Sinne eingehen. Trotzdem wird man aus experimentellen Gründen meistens einen dieser Wege einschlagen müssen. Der Fehler bleibt auch hier verhältnismässig klein, wenn man extreme Konzentrationsverhältnisse vermeidet.

Für die vorliegenden Versuche ergibt sich aus den Beziehungen (2), (3) und (6) folgende Formel zur Berechnung von V aus der Zusammensetzung G des Gleichgewichtswasserstoffes:

[1]) Vgl. auch Klar, R., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 335.

$$V = \frac{\frac{C_D}{G} - C_H - C_D + 3C_N}{\frac{C_H}{1-G} - C_H - C_D + 3C_N}. \tag{8}$$

Geht man von 100%igem schwerem Wasserstoff und reinem leichtem Ammoniak aus, so vereinfacht (8) sich zu:

$$V = \frac{\frac{C_D}{G} - C_D}{\frac{C_H}{1-G} - C_D}. \tag{8a}$$

Tabelle 4. Experimentelle und berechnete Verteilungsquotienten.

Versuch Nr.	$V_{exp.}$	$V_{ber.}$	Versuch Nr.	$V_{exp.}$	$V_{ber.}$	Versuch Nr.	$V_{exp.}$	$V_{ber.}$
1	1·2		5	1·3		10	1·4	
2	1·1		6	1·4		11	2·6	
3	1·5	1·35	7	1·4	1·48	12	2·4	1·57
4	1·4		8	1·6		13	2·0	
			9	1·6				
Mittel:	1·3			1·5			2·1	

In Tabelle 4 sind die Verteilungsquotienten V, die aus den gemessenen und den theoretischen Werten G erhalten werden, zusammengestellt. Die Übereinstimmung ist besonders bei den Versuchen 5 bis 9 mit den ausgeglichenen Konzentrationsverhältnissen gut. Der D-Verteilungsquotient zwischen Wasserstoff und Ammoniak hat also etwa den Wert 1·5. Bemerkenswert ist, dass sowohl die theoretischen Werte als auch die experimentellen Mittelwerte einen Gang aufweisen. Mit wachsender Konzentration des Deuteriums steigt V. Die infolge der ungünstigen Konzentrationsverhältnisse auftretenden starken Schwankungen der Werte bei den letzten Versuchen sprechen dafür, dass der hohe Mittelwert 2·1 durch eine grössere Zahl von Messungen verkleinert würde.

Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit zu grösstem Dank verpflichtet.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
September 1935.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung XLIX[1]). Das Gemisch $PCl_3 + PBr_3$.

Von

O. Burkard.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 22. 9. 35.)

Es werden die RAMAN-Spektren von 10 verschiedenen Mischungen $PCl_3 + PBr_3$ aufgenommen und photometriert. Mit abnehmender Eigenkonzentration verschieben sich insbesonders die Valenzfrequenzen von PCl_3 nach kleineren, von PBr_3 nach grösseren Werten, während, beurteilt nach den Dipolmomenten, das umgekehrte zu erwarten wäre. Der Intensitätsgang einer der von TRUMPY dem Mischmolekül PCl_2Br zugeschriebenen neuauftretenden Linien kann photometrisch verfolgt werden; sie hat in der Tat das Intensitätsmaximum im Gemisch 6 $PCl_3 + 3\,PBr_3$.

Die vorliegende Untersuchung soll einen kleinen Beitrag zum spektroskopischen Studium des Verhaltens der Moleküle in Mischungen geben. Als Objekt wurde das System $PCl_3 + PBr_3$ gewählt, weil einerseits BRODSKY-SACK[2]) über merkliche Effekte der Moleküle des Lösungsmittels auf die RAMAN-Frequenzen des homologen Arsentrichlorids berichteten und weil andererseits TRUMPY[3]) an demselben Gemisch aus dem Auftreten neuer, im Spektrum der Komponenten nicht enthaltener Linien die Bildung von Mischmolekülen der Form PCl_2Br und $PClBr_2$ ableitete.

Es wurden die RAMAN-Spektren von 10 verschiedenen Mischungen, und zwar $9+0, 8+1, 7+2, \ldots 2+7, 1+8, 0+9$ Mol von $PCl_3 + PBr_3$, mit der gleichen Belichtungszeit von 4 Stunden aufgenommen. Für den verwendeten Leiss-Spektrographen (Dispersion 35 Å/mm bei 4340) bedeutet dies starke Überbelichtung der Hauptlinien; die damit verbundenen Nachteile für die Ausmessung der Hauptlinien musste in Kauf genommen werden, da die photometrische Verfolgung der

[1]) Mitteilung 48: KOHLRAUSCH, K. W. F. und STOCKMAIR, W., Mh. Chem., im Druck. [2]) BRODSKY, A. E. und SACK, A. M., Physik. Z. Sowjetunion **5** (1934) 146. Acta physicochim. URSS. **2** (1935) 215. J. chem. Physics **3** (1935) 449. [3]) TRUMPY, B., Z. Physik **66** (1930) 790; **68** (1931) 675. Kong. Norske Vidensk. Selsk. **4** (1931) 102.

Intensitätsvariation der TRUMPYschen Nebenlinien beabsichtigt war. Da aber die Farbe der Mischung mit zunehmendem Gehalt an dem gelblichen PBr_3 variiert, sind die Beobachtungen trotz gleicher Belichtungszeit noch nicht vergleichbar. Es wurde daher für jede Platte i ein mittlerer Reduktionsfaktor k bestimmt, der in leicht ersichtlicher Weise aus der Forderung erhalten wurde, dass die Intensitäten der Linien von PCl_3 und PBr_3 bei vergleichbaren Expositionsverhältnissen wie die Zahl der von jeder Gattung vorhandenen Moleküle variieren muss. Allerdings leidet die Ermittlung dieser Reduktionsfaktoren an der erwähnten Überexposition der Hauptlinien; wenn die zu erwartende Genauigkeit deshalb auch nur gering ist, ist sie doch grösser als eine nicht reduzierte subjektive Intensitätsschätzung der Linien; überdies ist das Verfahren willkürfrei.

Die Platten wurden mittels der MOLLschen Apparatur photometriert, die zu den Photometerausschlägen gehörigen Intensitäten mit Hilfe einer für das gleiche Plattenmaterial bestimmten Eichkurve ermittelt, und die nach Abzug der Intensität des kontinuierlichen Untergrundes erhaltenen Linienintensitäten mit dem Reduktionsfaktor k auf gleichartige Expositionsverhältnisse umgerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt, deren beide Hälften sich auf die blau bzw. rot verschobenen Streulinien der Gemische I bis X beziehen. Die erste Spalte enthält eine fortlaufende Nummer, die zweite die mittlere Frequenz in cm^{-1}; die nächsten 10 Spalten bringen die ermittelten Intensitäten: Die Zeichen *, 0, — besagen, dass die Linie auf der betreffenden Platte wegen Überexposition oder Unterexposition nicht photometriert werden konnte oder endlich, dass sie überhaupt, auch bei subjektiver Betrachtung, fehlte. Die anschliessenden 5 Spalten enthalten die möglichen Zuordnungen der Streulinie zu den als Erregerfrequenzen in Betracht kommenden Linien des blauen *Hg*-Tripletts sowie die gewählte Zuordnung und die Zugehörigkeit der betreffenden RAMAN-Linie zu den Schwingungsformen der streuenden Moleküle. Die einfache Valenz- und Deformationsschwingung wurde mit ω_1 und ω_2, die zweifache Valenz- und Deformationsschwingung des Pyramidensystems XY_3 mit ω_3 und ω_4 bezeichnet.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Die Verschiebung der Hauptlinien. In Fig. 1 sind die für die 10 Mischungen ermittelten RAMAN-Spektren in der üblichen Art graphisch dargestellt; die beobachtete Linienbreite wird durch die

Tabelle 1.

Nr.	Frequenz ν	Gemische $(9-x)\,PCl_3 + x\,PBr_3$ $(x = 0,\ 1,\ 2 \cdots 9$											Mögliche Zuordnungen			Gewählte Zuordnung	
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X		*Hg g*	*Hg f*	*Hg e*	$A = PCl_3$; $B = PBr_3$; $C = PCl_2Br$	
1	23450	65	37	32	35	27	39	26	14	6	—	gegen Blau verschobene Streulinien	613	455	512	$e + 512$	$\omega_1\,(A)$
2	23426	65											589	431	488	$e + 488$	$\omega_3\,(A)$
3	23377	—	—	—	4	7	0	2	0	0	—		540	382	439	$f + 382$	$\omega_1\,(B)$
4	23339	—	36	60	93	99	146	185	131	156	170		502	344	401	$e + 401$	$\omega_3\,(B)$
5	23320	—									170		483	325	382	$e + 382$	$\omega_1\,(B)$
6	23278	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—		441	283	340	?	
7	23253	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—		416	258	315	$f + 258$	$\omega_2\,(A)$
8	23230	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—		393	235	292	$f + 235$	$\omega_2\,(C)$
9	23198	56	53	44	26	35	12	0	11	4	5		361	203	260	$e + 260$	$\omega_2\,(A)$
10	23173	—	0	202	44	24	42	33	11	1	0		336	178	235	$e + 235$	$\omega_2\,(C)$
11	23157	—	—	—	—	—	—	—	7	10	10		320	162	219	$f + 162$	$\omega_2\,(B)$
12	23131	127	144	107	93	68	98	115	40	14	—		294	136	193	$e + 193$	$\omega_4\,(A)$
13	23097	—	21	84	187	186	254	*	*	*	311		260	102	159	$e + 159$	$\omega_2\,(B)$
14	22814	—	80	213	*	*	*	*	*	*	*	gegen Rot verschobene Streulinien	225	181	124	$e - 124$	$\omega_4\,(B)$
15	22799	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—		240	196	139	$f - 196$	$\omega_4\,(A)$
16	22770	—	73	189	*	*	*	*	*	*	*		269	225	168	$e - 168$	$\omega_2\,(B)$
17	22735	*	*	318	247	212	312	*	216	79	—		304	260	203	$e - 203$	$\omega_4\,(A)$
18	22698	—	—	25	183	21	117	107	33	22	—		341	297	240	$e - 240$	$\omega_2\,(C)$
19	22669	*	206	189	81	113	23	16	14	0	0		370	326	269	$e - 267$	$\omega_2\,(A)$
20	22645	—	—	—	—	—	0	0	9	17	21		394	350	293	$g - 394$	$\omega_1 + \omega_3\,(B)$
21	22616	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0		423	379	322	$e - 2 \cdot 161$	$\omega_2\,(B)$
22	22596	—	9	17	16	25	25	35	36	47	80		443	399	342	$f - 399$	$\omega_1 + \omega_3\,(B)$
23	22544	—	181	407	*	*	*	*	*	*	*		495	451	394	$e - 394$	$\omega_1 + \omega_3\,(B)$
24	22499	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—		540	496	439	?	
25	22450	*	*	369	*	264	320	*	135	89	0		589	545	488	$e - 488$	$\omega_3\,(A)$
26	22426	*		369	*								613	569	512	$e - 512$	$\omega_1\,(A)$

Breite des Linienfusses, die Intensität durch die Linienhöhe wiedergegeben. Oberhalb und unterhalb dieser 10 Spektren ist die Zugehörigkeit der Linien zu den Grundschwingungen von PCl_3 bzw. PBr_3 eingezeichnet, sowie die Lage jener Linien, die TRUMPY aus seinen Aufnahmen als zu den Mischmolekülen PCl_2Br bzw. $PClBr_2$ gehörig abgeleitet hat.

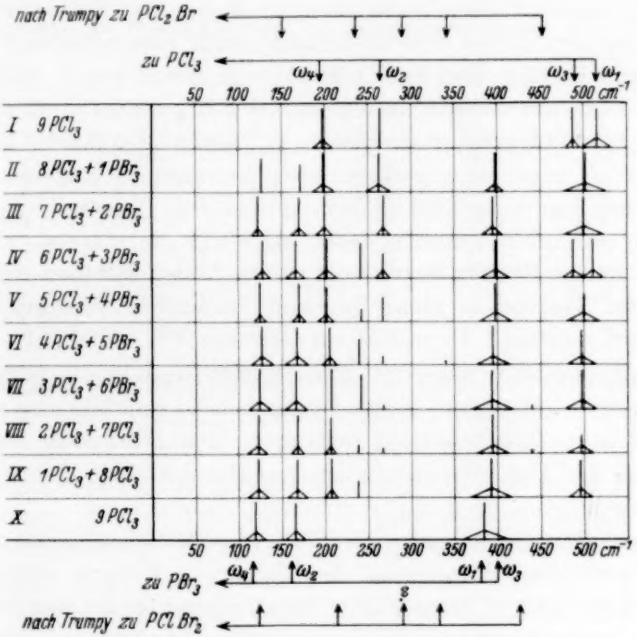

Fig. 1. Die RAMAN-Spektren von Mischungen $PCl_3 + PBr_3$ [1]).

Was die Frequenzhöhe der zu ω_1 bis ω_4 von PCl_3 und PBr_3 gehörigen Hauptlinien anbelangt, so lässt sich aus der Figur folgendes ablesen:

A. Phosphortribromid. Die zugehörigen Deformationsfrequenzen $\omega_4 = 125$, $\omega_2 = 168$, sowie die nicht aufgelösten Valenzfrequenzen $\omega_1 = \omega_3 = 395$ verschieben sich mit abnehmender Konzentration, das ist in der Figur von unten nach oben, zu grösseren Werten; die Verschiebung der Doppellinie ist in Wirklichkeit vielleicht

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Lies in Fig. 1, Mischung *VIII*, *IX*, *X* für die rechts angegebene Mischungskomponente PBr_3 statt PCl_3.

noch etwas grösser, weil die Intensität der depolarisierten Linie ω_3 bei den kleinsten Konzentrationen rascher abnehmen wird, als die Intensität der tieferen polarisierten Linie ω_1, wodurch in diesem Fall — bei PCl_3 ist es umgekehrt — eine Schwerpunktsverlegung nach links erfolgt.

B. Phosphortrichlorid. Mit abnehmender Konzentration, das ist jetzt von oben nach unten, verschiebt sich der Schwerpunkt der in den meisten Fällen wieder unaufgelösten Valenzfrequenzen nach kleineren Werten; und zwar maximal um etwa 7 cm^{-1}, während die Verschiebung der Valenzfrequenzen bei PBr_3 maximal 13 cm^{-1} beträgt. Die Deformationsfrequenz ω_2 bleibt praktisch konstant, während ω_4 sogar eine geringe Frequenzzunahme aufweist. Doch dürfte dies nur vorgetäuscht sein durch den Umstand, dass nach TRUMPY unmittelbar rechts neben ω_4 (PCl_3) die stärkste Linie des Mischmoleküls $PClBr_2$ liegen soll; diese Linie, die hier wegen der geringeren Dispersion nicht getrennt beobachtet werden konnte, sollte ihre maximale Intensität im Gemisch VII haben. In der Tat entnimmt man den Angaben von Tabelle 1, dass die zugehörigen Streulinien Nr. 12 und 17 in den Gemischen VI und VII eine vorübergehende Intensitätssteigerung aufweisen; dies muss aber bei Nichtauflösung des Dubletts eine Schwerpunktsverschiebung von ω_4 nach rechts bewirken.

A und B zusammengefasst ergeben also: Bei abnehmender Eigenkonzentration verschieben sich die Linien von PBr_3 zu höheren, die von PCl_3 zu tieferen Werten; die Verschiebung ist im ersteren Falle grösser als im letzteren; die prozentuelle Verschiebung ist für die Valenzfrequenzen grösser als für die Deformationsfrequenzen.

Man kann nun versuchen, diese Frequenzverschiebungen zurückzuführen auf die Veränderung der massgebenden Molekülkonstanten. Eine mit Hilfe des DENNISONschen Zentralkraft- bzw. des LECHNERschen Valenzkraftsystems durchgeführte Überschlagsrechnung zeigt, dass die Veränderungen des Pyramidenwinkels hinreichend klein sind, um in erster Näherung vernachlässigt werden zu können; allerdings musste dazu angenommen werden, dass sich die nicht aufgelösten Valenzfrequenzen ebenso verschieben, wie die gemessene Verschiebung ihres Schwerpunktes. Hierauf wurde mit den von HOWARD-WILSON[1]) angegebenen Frequenzformeln, die auf ein Poten-

[1]) HOWARD, J. B. und WILSON, E. B., J. chem. Physics **2** (1934) 630.

tial mit 4 Kraftkonstanten K, K', H, H' zurückgehen[1]), weitergerechnet; K und H entsprechen den Valenz- und Deformationskonstanten des Valenzkraftsystems. Wird der Winkel α, den zwei PCl-Bindungen einschliessen, so wie bei HOWARD-WILSON gleich 102° gesetzt, dann ergeben sich für die 4 Konstanten von PCl_3 die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte.

Tabelle 2. Die Variation der Kraftkonstanten in PCl_3.

	$K \cdot 10^{-5}$	$K' \cdot 10^{-5}$	$H \cdot 10^{-5}$	$H' \cdot 10^{-5}$
PCl_3	2·16	0·24	0·31	0·08
$8\,PCl_3 + 1\,PBr_3$	2·11	0·22	0·32	0·08
$7\,PCl_3 + 2\,PBr_3$	2·12	0·19	0·32	0·09
$6\,PCl_3 + 3\,PBr_3$	2·10	0·20	0·33	0·08
$5\,PCl_3 + 4\,PBr_3$	2·12	0·20	0·33	0·08
$4\,PCl_3 + 5\,PBr_3$	2·08	0·22	0·34	0·07
$3\,PCl_3 + 6\,PBr_3$	2·05	0·21	0·34	0·08
$2\,PCl_3 + 7\,PBr_3$	2·06	0·22	0·34	0·07
$1\,PCl_3 + 8\,PBr_3$	2·04	0·21	0·35	0·08

Man sieht aus diesen Zahlen, dass sich bei Konstanthaltung von α die beobachteten Frequenzverschiebungen vorwiegend auf eine Verringerung der Valenzkraft K mit abnehmender Eigenkonzentration zurückführen lassen; die Summe der übrigen Konstanten bleibt fast unverändert. Ähnlich ist es bei PBr_3; das Rechenergebnis ist aber insofern unsicher, als sich die Ermittlung der Kraftkonstanten nicht durchführen lässt, wenn man mit HOWARD-WILSON den Winkel $\alpha = 104°$ setzt. Man erhält imaginäre Werte; anscheinend ist den Autoren ein Rechenfehler unterlaufen. Erst wenn $\alpha \geqq 108°$ wird, gelangt man zu reellen Lösungen.

Erfahrungsgemäss[2]) nehmen die Frequenzen polarer Bindungen zu, wenn die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle durch Vergrösserung der molekularen Abstände verringert wird, sei es wie beim Übergang vom flüssigen zum Gaszustand, sei es wie beim Auflösen in einem dipolfreien Lösungsmittel. Sowohl die Abnahme der Frequenzen von PCl_3 mit abnehmender Konzentration im Lösungs-

[1]) BRODSKY-SACK rechnen für $AsCl_3$ mit DENNISONS Formeln; sie kommen zu reellen Lösungen, aber nur deshalb, weil sie eine unrichtige Zuordnung treffen. $\Delta\nu = 158$ und 370 sind depolarisiert, 194 und 405 polarisiert; erstere gehören zu den Doppelschwingungen ω_3, ω_4, letztere zu den Einfachschwingungen ω_1, ω_2; während BRODSKY-SACK zuordnen: $\omega_1 = 405$, $\omega_2 = 158$, $\omega_3 = 370$, $\omega_4 = 194$. [2]) KOHLRAUSCH, K. W. F., Der SMEKAL-RAMAN-Effekt, Abschn. V.

mittel PBr_3, als die Zunahme der Frequenzen von PBr_3 mit abnehmender Konzentration im Lösungsmittel PCl_3 wären verständlich, wenn PCl_3 ein geringes, PBr_3 ein grosses Dipolmoment hätte. Nach den Beobachtungen von BERGMANN-ENGEL[1]) trifft dies aber nicht zu, vielmehr ist $\mu(PCl) = 0{\cdot}80$ und $\mu(PBr) = 0{\cdot}61 \cdot 10^{-18}$.

2. Die TRUMPYschen Nebenlinien. Aus den vorliegenden Spektralaufnahmen kann nur das Neuauftreten der Linie $\Delta\nu = 236$, die von TRUMPY dem Mischmolekül PCl_2Br zugeordnet wird, mit Sicherheit bestätigt werden; die zugehörigen Streulinien Nr. 10 und 18 in Tabelle 1 können erstens nicht anders gedeutet werden und zeigen zweitens den erwarteten Gang der Intensität mit einem Maximum ungefähr beim Gemisch IV. — Die stärkste, nach TRUMPY bei $\Delta\nu = 210$ gelegene Linie des Gemisches $PClBr_2$ konnte hier nicht getrennt beobachtet werden und machte sich (vgl. weiter oben) nur als eine Anomalie in Frequenzhöhe und Intensität der benachbarten Hauptlinie $\omega_4(PCl_3)$ im Gemisch VII bemerkbar (vgl. Nr. 12 und 17 von Tabelle 1).

Die übrigen von TRUMPY angegebenen Nebenlinien wurden entweder trotz Überexposition überhaupt nicht oder nur so schwach gefunden, dass ihre Realität fraglich erschien (Nr. 6 und 24); oder endlich, ihre Deutung scheint in Frage gestellt. Z. B. sind die Streulinien Nr. 8 und 20 einerseits wegen der Frequenzhöhe, andererseits wegen der relativen Intensität viel zwangloser durch $f + 235$ bzw. $g - 394$ zu deuten, als durch $e \pm 292$; insbesondere spricht der Intensitätsgang der Streulinie Nr. 20 gegen die Zuordnung $e - 292$.

[1]) BERGMANN, E. und ENGEL, L., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 232.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung L. Das Schwingungsspektrum von Benzol.

Von

K. W. F. Kohlrausch.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 22. 9. 35.)

Es werden C_6H_6 und C_6D_6 als Valenzkraftsysteme mit der Symmetrie D_{6h} aufgefasst und mit Hilfe der WILSONschen Theorie 5 der zur Stabilität nötigen 6 Kraftkonstanten berechnet. Die Konstanten sind für beide Moleküle nahe die gleichen und erlauben die Berechnung von 16 der zwanzig möglichen Grundfrequenzen; das numerische Ergebnis sowie die Auswahlregeln stehen in hinreichender Übereinstimmung mit der Beobachtung. Auch bei Pyridin sprechen die empirischen Auswahlregeln für ein „ausgeglichenes" Ringsystem.

Im Anschluss an die vorläufige Mitteilung[1]) in den Naturwissenschaften, in der das Benzolmolekül als C_6-Ring behandelt wurde, soll im folgenden gezeigt werden, dass auch die Durchrechnung des ebenen hexagonal symmetrischen C_6H_6-Modelles mit dem beobachteten Schwingungsspektrum in fast quantitativer Übereinstimmung steht. Für ein solches Modell mit der Symmetrie D_{6h}, aufgefasst als „Valenzkraftsystem", haben WILSON[2]) sowie BOSCHE-MANNEBACK[3]) die Schwingungsformen abgeleitet und die Berechnung der Frequenzwerte angegeben.

1. WILSONsche Theorie.

Die WILSONschen Ergebnisse sind in Fig. 1 und in den Formeln (1) bis (20) zusammengestellt. Zu Fig. 1 ist zu bemerken, dass der Index a und b jeweils zwei miteinander entartende Schwingungsformen unterscheidet und dass die Formen (6), (7), (8), (9) einerseits, (18), (19), (20) andererseits passend kombiniert werden müssen, um zu reellen Schwingungsformen zu gelangen. Es bedeutet ferner v: ramaninaktiv; a bzw. $i \cdot a$: in ultraroter Absorption aktiv bzw. inaktiv; d und p: depolarisiert ($\varrho = {}^6/_7$) bzw. polarisiert ($\varrho < {}^6/_7$) im RAMAN-Spektrum. — Zu den Formeln ist zu bemerken: (6), (7), (8), (9) bzw.

[1]) KOHLRAUSCH, K. W. F., Naturwiss. **23** (1935) 624. [2]) WILSON, E. B., Physic. Rev. **45** (1934) 706. [3]) BOSCHE, M. und MANNEBACK, C., Ann. de Bruxelles **54** (1934) 230.

(18), (19), (20) wurden aus den von WILSON gegebenen 16- bzw. 9-gliedrigen Säkular-Determinanten ausgerechnet[1]); $n^2 = 5{\cdot}863 \cdot 10^{-2} \cdot \omega^2$, wenn die Frequenzen ω in cm^{-1}, die Massen m (H-Atom) und M (C-Atom) in relativen Atomgewichtseinheiten, die Kraftkonstanten in Dyn $\cdot$ cm^{-1} gemessen werden.

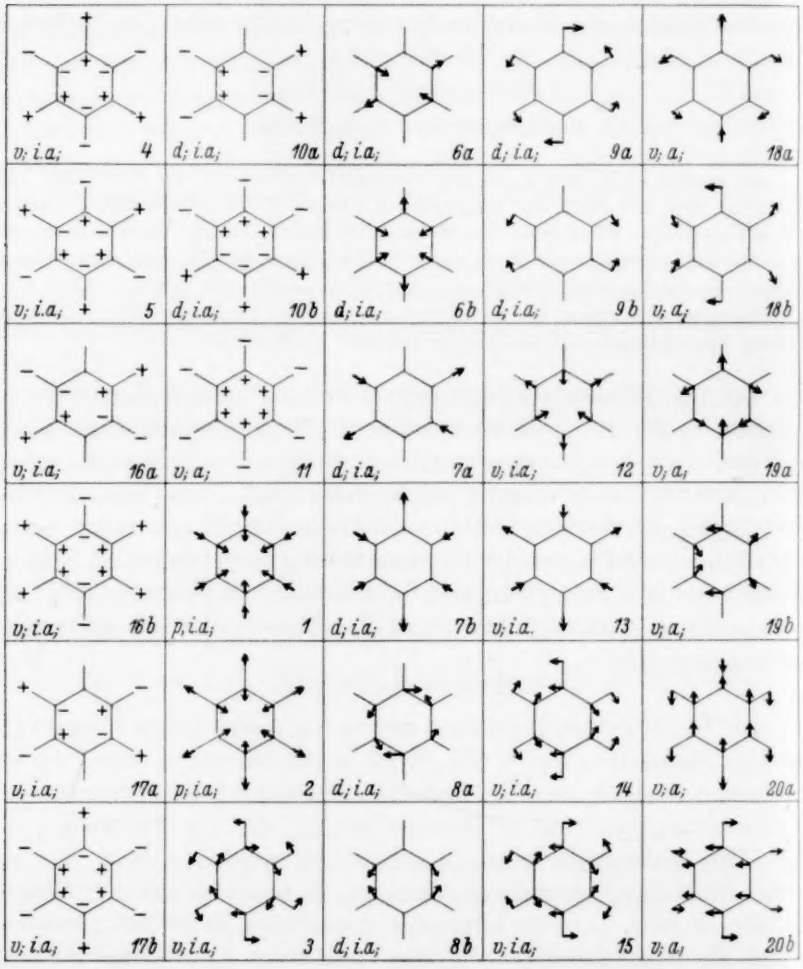

Fig. 1. Schwingungsformen des Benzols nach WILSON; je zwei durch a und b unterschiedene Formen entarten miteinander und geben dieselbe Frequenz.

[1]) Selbst Bankinstitute geben die periodischen Abrechnungen mit dem Vermerk: „Irrtum vorbehalten"!

Die WILSONschen Frequenzformeln.

$$n_1^2 + n_2^2 = \frac{F}{M} + \frac{f}{\mu}. \tag{1}$$

$$n_1^2 \cdot n_2^2 = \frac{F}{M} \cdot \frac{f}{m}. \tag{2}$$

$$n_3^2 = \frac{d}{m}\left[1 + \frac{b^2}{a^2}\frac{m}{M}\right]. \tag{3}$$

$$n_4^2 + n_5^2 = 36\,\frac{G}{M} + \frac{g}{m}\left[1 + \left(3 - \frac{4b}{a}\right)^2 \frac{m}{M}\right]. \tag{4}$$

$$n_4^2 \cdot n_5^2 = 36\,\frac{G}{M} \cdot \frac{g}{m}. \tag{5}$$

$$n_6^2 + n_7^2 + n_8^2 + n_9^2 = \frac{5}{2}\,\frac{F}{M} + \frac{f}{\mu} + \frac{15}{2}\,\frac{D}{M} + \frac{d}{m}\left[1 + \frac{m}{M}\,\frac{\xi^2 + 9\eta^2}{16}\right]. \tag{6}$$

$$\left.\begin{aligned} n_6^2 n_7^2 + \cdots + n_8^2 n_9^2 = {} & 12\,\frac{FD}{M^2} + \frac{5}{2}\,\frac{Ff}{Mm}\left[1 + \frac{9}{10}\,\frac{m}{M}\right] \\ & + \frac{5}{2}\,\frac{Fd}{Mm}\left[1 + \frac{1}{10}\,\frac{m}{M}\left(\frac{\xi - 9\eta}{4}\right)^2\right] + \frac{15}{2}\,\frac{Df}{Mm}\left[1 + \frac{1}{10}\,\frac{m}{M}\right] \\ & + \frac{15}{2}\,\frac{Dd}{Mm}\left[1 + \frac{9}{10}\,\frac{m}{M}\right] + \frac{fd}{m^2}\left[\frac{m}{\mu} + \frac{m}{M}\,\frac{\xi^2 + 9\eta^2}{16} + \left(\frac{m}{M}\,\frac{\xi}{4}\right)^2\right] \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

$$\left.\begin{aligned} n_6^2 \cdot n_7^2 \cdot n_8^2 + \cdots = {} & 12\,\frac{FD}{M^2 m}(f + d) + \frac{5}{2}\,\frac{Ffd}{Mm^2} \cdot \\ & \cdot\left[1 + \frac{9}{10}\,\frac{m}{M} + \frac{1}{10}\,\frac{m}{M}\left(\frac{\xi - 9\eta}{4}\right)^2\right] + \frac{15}{2}\,\frac{D}{M} \cdot \frac{d}{m} \cdot \frac{f}{\mu} \cdot \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

$$n_6^2 \cdot n_7^2 \cdot n_8^2 \cdot n_9^2 = 12\,\frac{F}{M} \cdot \frac{D}{M} \cdot \frac{f}{m}\,\frac{d}{m}. \tag{9}$$

$$n_{10}^2 = \frac{g}{m}\left[1 + \frac{b^2}{a^2}\frac{m}{M}\right]. \tag{10}$$

$$n_{11}^2 = \frac{g}{\mu}. \tag{11}$$

$$n_{12}^2 + n_{13}^2 = 12\,\frac{D}{M} + \frac{f}{\mu}. \tag{12}$$

$$n_{12}^2 \cdot n_{13}^2 = 12\,\frac{D}{M} \cdot \frac{f}{m}. \tag{13}$$

$$n_{14}^2 + n_{15}^2 = 3\,\frac{F}{M} + \frac{d}{\mu}. \tag{14}$$

$$n_{14}^2 \cdot n_{15}^2 = 3\,\frac{F}{M} \cdot \frac{d}{m}. \tag{15}$$

$$n_{16}^2 + n_{17}^2 = 12\,\frac{G}{M} + \frac{g}{m}\left[1 + \left(3\,\frac{b}{a} - 2\right)^2 \frac{m}{M}\right]. \tag{16}$$

$$n_{16}^2 \cdot n_{17}^2 = 12\,\frac{G}{M} \cdot \frac{g}{m}. \tag{17}$$

$$n_{18}^2 + n_{19}^2 + n_{20}^2 = \frac{3}{2}\,\frac{F + D}{M} + \frac{f}{\mu} + \frac{d}{m}\left[1 + \frac{m}{M}\,\frac{1 + \zeta^2}{2}\right]. \tag{18}$$

$$n_{18}^2 n_{19}^2 + \cdots = \frac{3}{2}\frac{F+D}{M}\cdot\frac{f+d}{m}\left(2+\frac{m}{M}\right) + \frac{f\,d}{m^2}\left[1+\frac{m}{M}+\frac{2\,M\,m+m^2}{M^2}\,\frac{1+\zeta^2}{4}+\frac{m^2}{M^2}\,\frac{\zeta}{2}\right]. \tag{19}$$

$$n_{18}^2\cdot n_{19}^2\cdot n_{20}^2 = \frac{3}{2}\,\frac{F+D}{M}\cdot\frac{f}{\mu}\cdot\frac{d}{m}. \tag{20}$$

mit: $\xi = \frac{b}{a}+3$; $\eta = \frac{b}{a}-1$; $\zeta = \frac{1}{2}\left(3\,\frac{b}{a}-1\right)$; $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M}+\frac{1}{m}$.

Dabei sind F, D, G die Kraftkonstanten der $C\cdot C$-, f, d, g die Konstanten der $C\cdot H$-Bindung; F und f sind Valenzfederkräfte; D und d bzw. G und g winkelerhaltende Kräfte bei Deformationen in bzw. senkrecht zur Molekülebene; a und $b-a$ sind die Entfernungen $C-C$ und $C-H$.

2. Die Zuordnung der beobachteten Frequenzen.

Die im RAMAN-Spektrum des Benzols gesicherten Linien[1]) sind:

605 (8);	849 (4);	992 (15);	1178 (4);	1584 (10) und 1607 (6);
$\varrho = {}^6/_7$;	$\varrho = {}^6/_7$;	$\varrho = 0{\cdot}05$;	$\varrho = {}^6/_7$;	$\varrho = {}^6/_7$;

2947 (2);	3047 (6);	3060 (12);	3185 (3).
?	$\varrho = {}^6/_7$;	$\varrho = 0{\cdot}40$;	$\varrho < {}^6/_7$.

Was mich ursprünglich daran zweifeln liess, dass die polarisierte Hauptfrequenz 992 einer Ringschwingung der Form 1 in Fig. 1 zuzuordnen sei (PLACZEK[2])), war vor allem der Umstand, dass die Monosubstitutionsprodukte, sowie die zweifach in meta-Stellung und die dreifach symmetrisch substituierten Benzole, und nur diese Molekülformen, durchwegs eine sehr intensive, polarisierte und vom Substituenten nahezu gänzlich unabhängige Linie bei $\Delta\nu = 1000\ \mathrm{cm}^{-1}$ aufweisen. Daraus schloss ich ich auf eine Schwingungsform trigonaler Symmetrie. Indem ich nun — und dies war ein Fehler — diese Frequenz 1000 mit der Frequenz 992 in Benzol selbst insofern identifizierte, als ich sie derselben Schwingungsform zuschrieb, gelangte ich zur Folgerung, dass auch Benzol selbst trigonale Symmetrie besitzen müsse. Damit in Übereinstimmung standen die Ergebnisse der späteren Untersuchungen von CABANNES-ROUSSET[3]) und nachher

[1]) Die Werte für den Depolarisationsgrad ϱ sind der Arbeit von J. CABANNES und A. ROUSSET (Ann. Physique **19** (1933) 229) entnommen. [2]) PLACZEK, G., Leipziger Vorträge **1931**, 100. [3]) Die Werte für den Depolarisationsgrad ϱ sind der Arbeit von J. CABANNES und A. ROUSSET (Ann. Physique **19** (1933) 229) entnommen.

auch von GRASSMANN-WEILER[1]), die aus den Polarisationsverhältnissen im RAMAN-Spektrum des Benzols, sowie aus dem Vergleich mit dem Ultrarotspektrum zu der Folgerung gelangten, dass die empirisch abgeleiteten Auswahlregeln mit der Symmetrie D_{6h} unvereinbar seien. Mit dieser Anschauung, die zwanglos zur KEKULÉ-Formel mit abwechselnder Einfach- und Doppelbindung zwischen den C-Atomen führte, stimmte weiter überein das Auftreten einer „$C:C$-Frequenz" bei 1600 cm^{-1} und einer erhöhten CH-Frequenz bei 3060, ferner der konstitutive Einfluss des Ringes auf die Substituentenlinien, der dem der gewöhnlichen Doppelbindung in bezug auf Frequenzverschiebungen und Intensitätsveränderungen fast quantitativ gleich ist, und anderes mehr.

Bei unseren ausgedehnten Studien[2]) über die RAMAN-Spektren mehrfach substituierter Benzole — wir haben die RAMAN-Spektren von etwa 250 Derivaten gemessen — stellte sich dann aber heraus, dass sich zwar der Benzolring so verhält, „wie wenn" er $C:C$-Doppelbindungen enthielte, dass aber, sowie man versucht näher an die Dinge heranzukommen, die Aussagen verschwommen werden und es z. B. nicht zulassen, die erwarteten Doppelbindungen relativ zu den Stellen der Substitution eindeutig zu lokalisieren. Es stellte sich weiter heraus, dass Linienzahl und Polarisationsverhältnisse im Spektrum substituierter Benzole gänzlich unvereinbar sind mit der Annahme, dass auch bei Substitution die trigonal symmetrische KEKULÉ-Form des Ringes erhalten bleibt; denn, um wieder wenigstens ein Beispiel zu sagen, monosubstituiertes Benzol hätte dann nur mehr die Molekülebene als Symmetrieelement und könnte depolarisierte Linien nur zeigen in jenem niederen Frequenzgebiet, das den zur Molekülebene antisymmetrisch erfolgenden langsamen Deformationsschwingungen zugehört. Und es stellte sich endlich heraus, dass die Benzolfrequenzen bei 850 und 1178 zur CH-Bindung gehören müssen, so dass ihr Auftreten als Streulinien, das im Widerspruch mit der Symmetrie D_{6h} stünde, wenn es sich um Ringschwingungen handeln

[1]) GRASSMANN, P. und WEILER, J., Z. Physik **86** (1933) 321. WEILER, J., Z. Physik **89** (1934) 58. [2]) DADIEU, A., PONGRATZ, A. und KOHLRAUSCH, K. W. F., Mh. Chem. **60** (1932) 221; **61** (1932) 426. KOHLRAUSCH, K. W. F. und PONGRATZ, A., Mh. Chem. **63** (1933) 427; **64** (1934) 361, 374; **65** (1934) 6; **65** (1935) 199. KOHLRAUSCH, K. W. F. und Prinz YPSILANTI, G., Mh. Chem. im Druck. REITZ, A. W. und Prinz YPSILANTI, G., Mh. Chem. im Druck. PONGRATZ, A. und SEKA, R., Mh. Chem. im Druck. KOHLRAUSCH, K. W. F. und STOCKMAIR, W., Mh. Chem. im Druck.

würde, keine Schwierigkeit mehr bietet; diese aus dem Verhalten der Derivatspektren gezogene Folgerung wurde unmittelbar darauf aufs eindruckvollste bestätigt und gesichert durch die Beobachtungen von KLIT-LANGSETH[1]) und ANGUS[2]) und Mitarbeitern an schwerem Benzol.

Der oben erwähnte Schluss auf trigonale Symmetrie musste somit falsch sein; die Schwierigkeit wird behoben, wenn man die „Derivatlinie 1000" einer anderen Schwingungsform zuordnet als die Benzollinie 992; und zwar erstere der trigonal symmetrischen Form 12, die in Benzol ramaninaktiv und optisch inaktiv ist, aber wegen der im Derivatspektrum beobachteten Unabhängigkeit vom Gewicht des Substituenten an der gleichen Frequenzstelle, nämlich bei $\Delta\nu = 1000$ zu erwarten ist; letztere in Übereinstimmung mit PLACZEK der hexagonal symmetrischen Form 1 in Fig. 1. Die Zuordnung der übrigen ramanaktiven Ringschwingungen 605 und 1600 zu den Schwingungsformen ω_6 und ω_8 ist dann die einzig mögliche. In der vorläufigen Mitteilung in den Naturwissenschaften wurde gezeigt, dass diese Annahme auch insofern sinnvoll ist, als sie unter Verwendung der Formelsysteme von BOSCHE-MANNEBACK für die Schwingungen des Ringes C_6 zu einer halb quantitativen Beschreibung des Spektrums führt.

In der Zwischenzeit wurde versucht, ob die Beschreibung des gesamten Benzolspektrums gelingt bei Verwendung der weiter oben angeschriebenen Formeln von WILSON für das 12-Massensystem C_6H_6 bzw. C_6D_6. Ich möchte die Ergebnisse dieser Rechnung mitteilen, obwohl soeben Arbeiten von WOOD[3]) und BARNES-BRATTAIN[4]) über das RAMAN- und Ultrarotspektrum von C_6D_6 erschienen sind, in denen ähnliche Überlegungen erwähnt, allerdings nicht im einzelnen ausgeführt werden.

3. Die Auswertung der WILSONschen Formeln.

Der Gang der Rechnung war der folgende: Die Atomabstände $C-C$ und $C-H$ wurden angesetzt mit $a = 1{\cdot}42$, $b-a = 1{\cdot}08$ Å. Die Zuordnungen $\omega_1 = 992$, $\omega_2 = 3060$, $\omega_{10} = 849$ liefern aus den Gleichungen (1), (2), (10) die Werte für die Konstanten F, f, g; die Zuordnung $\omega_{12} = 1000$ liefert aus Gleichung (12) und (13) die Konstante D. Die Zuordnung $\omega_6 = 605$, $\omega_8 = 1584$, $\omega_9 = 1178$ liefert aus

[1]) KLIT, A. und LANGSETH, A., Nature **135** (1935) 956. [2]) ANGUS, W. R. und Mitarbeiter, Nature **135** (1935) 1033. [3]) WOOD, R. W., J. chem. Physics **3** (1935) 444. [4]) BARNES, R. B. und BRATTAIN, R. R., J. chem. Physics **3** (1935) 446.

den Gleichungen (6), (7), (8), (9) vier lineare Beziehungen zwischen ω_7^2 und der Konstanten d, aus denen die Mittelwerte graphisch bestimmt wurden. Die Gleichungen (6) bis (9) werden durch die verwendeten Werte nicht exakt erfüllt; die linken Seiten — statt $n^2 \cdots \omega^2$ —, verglichen mit den in gleichen Einheiten ausgedrückten rechten Seiten sind:

Für	Gleichung	(6)	$14{\cdot}10 \cdot 10^6$	und	$14{\cdot}36 \cdot 10^6$
,,	,,	(7)	$49{\cdot}60 \cdot 10^{12}$	,,	$47{\cdot}89 \cdot 10^{12}$
,,	,,	(8)	$50{\cdot}97 \cdot 10^{18}$	,,	$50{\cdot}78 \cdot 10^{18}$
,,	,,	(9)	$12{\cdot}75 \cdot 10^{24}$	,,	$12{\cdot}85 \cdot 10^{24}$

Mit den ermittelten 5 Konstanten lassen sich die Frequenzen ω_3, ω_7, ω_{11}, ω_{13}, ω_{14}, ω_{15}, ω_{18}, ω_{19}, ω_{20} aus den zugehörigen Gleichungen berechnen.

Bei C_6D_6 wurde gleichartig vorgegangen; die Atomabstände wurden unverändert angesetzt. Die RAMAN- und optisch inaktive Frequenz ω_{12}, die bei Benzol aus den Derivatspektren ermittelt wurde, wurde hier abgeschätzt zu $\omega_{12} = 948\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die Ergebnisse sind in den folgenden zwei Tabellen zusammengestellt, von denen die erste die Kraftkonstanten, die zweite die beobachteten und berechneten Frequenzen für C_6H_6 und C_6D_6 enthält.

Tabelle 1. Die Kraftkonstanten in 10^5 Dyn/cm im Valenzkraftsystem C_6H_6 bzw. C_6D_6.

F und f: Valenzfederkräfte der $C \cdot C$- und $C \cdot H$- bzw. $C \cdot D$-Bindung.
D und d: Valenzwinkelkräfte bei Deformationen in der Molekülebene.
G und g: Valenzwinkelkräfte bei Deformationen senkrecht zur Molekülebene.

C_6H_6:	$F = 7{\cdot}65$;	$f = 5{\cdot}02$;	$D = 0{\cdot}642$;	$d = 0{\cdot}737$;	$g = 0{\cdot}336$
C_6D_6:	$F = 7{\cdot}58$;	$f = 5{\cdot}10$;	$D = 0{\cdot}637$;	$d = 0{\cdot}862$;	$g = 0{\cdot}344$

Tabelle 2. Erwartetes und beobachtetes Schwingungsspektrum von C_6H_6 und C_6D_6.

Schwingung	C_6H_6		C_6D_6		Schwingung	C_6H_6		C_6D_6	
	ber.	beob.	ber.	beob.		ber.	beob.	ber.	beob.
ω_1 $\nu(CC)$ $\varrho < 6/7$ i. a.	992	992	944	944	ω_{11} $\gamma(CH)$ v. a.	782	[670]	584	[?]
ω_2 $\nu(CH)$ $\varrho < 6/7$ i. a.	3060	3060	2292	2292	ω_{12} $\delta(CC)$ v. i. a.	1000	—	948	—
ω_3 $\delta(CH)$ v. i. a.	1258	—	1058	—	ω_{13} $\nu(CH)$ v. i. a.	3056	—	2296	—
ω_4 $\gamma(CC)$ v. i. a.	?	—	?	—	ω_{14} $\nu(CC)$ v. i. a.	1852	—	1842	—
ω_5 $\gamma(CH)$ v. i. a.	?	—	?	—	ω_{15} $\delta(CH)$ v. i. a.	1094	—	838	—
ω_6 $\delta(CC)$ $\varrho = 6/7$ i. a.	605	605	583	583	ω_{16} $\gamma(CC)$ v. i. a.	?	—	?	—
ω_7 $\nu(CH)$ $\varrho = 6/7$ i. a.	3180	3047	2488	2265	ω_{17} $\gamma(CH)$ v. i. a.	?	—	?	—
ω_8 $\nu(CC)$ $\varrho = 6/7$ i. a.	1584	1584	1550	1550	ω_{18} $\delta(CH)$ v. a.	984	[1025]	790	[797]
ω_9 $\delta(CH)$ $\varrho = 6/7$ i. a.	1178	1178	867	867	ω_{19} $\nu(CC)$ v. a.	1503	[1477]	1418	[1439]
ω_{10} $\gamma(CH)$ $\varrho = 6/7$ i. a.	849	849	666	666	ω_{20} $\nu(CH)$ v. a.	3058	[3075]	2298	[2294]

4. Diskussion der Ergebnisse von Tabelle 2.

Mit den Kraftkonstanten der Tabelle 1 lassen sich also die in Tabelle 2 in den Spalten „berechnet" eingetragenen Erwartungswerte für die Schwingungsspektren von C_6H_6 und C_6D_6 bestimmen. Die Frequenzen lassen sich in 2 Gruppen einteilen; bei der ersten nimmt der Frequenzwert bei Ersatz von H durch D im Mittel um 3·7%, bei der zweiten um 22·8% ab. Zur ersteren Gruppe gehören, in Übereinstimmung mit Fig. 1, die „$C\cdot C$-Frequenzen" 1, 4, 6, 8, 12, 14, 16, 19, die zu 12 Schwingungsformen gehören, bei denen im wesentlichen nur die $C-C$-Bindungen des Ringes beansprucht werden; sie unterteilen sich erwartungsgemäss in 6 „ν-Formen" (die Valenzschwingungen 1, $8ab$, 14, $19ab$), 3 „δ-Formen" (die ebenen Deformationsschwingungen $6ab$ und 12) und 3 „γ-Formen" (die zur Molekülebene senkrechten Deformationsschwingungen 4 und $16ab$). Setzt man in den WILSONschen Formeln die Konstanten der CH-Bindung gleich Null und die Masse $M=13$, so gelangt man zu den für den Sechserring gültigen Näherungsformeln; beim Übergang zu C_6D_6 ändern sich in ihnen die schwingenden Massen von 13 nach 14, die zugehörigen Ringfrequenzen ungefähr um $\sqrt{13/14}$, das ist 3·6%. Ebenso unterteilt sich die zweite Gruppe der CH-Schwingungen, bei der im wesentlichen die CH-Bindung beansprucht wird, in 6 ν-, 6 δ- und 6 γ-Formen, die zu je vier Valenz- bzw. Deformationsfrequenzen gehören. Beim Ersatz von H durch D ändern sich die reduzierten Massen der CH-Bindung von 1·083 nach 0·583, die zugehörigen Schwingungen angenähert wie $\sqrt{0{\cdot}583/1{\cdot}083}$, das ist um 26·6%, vorausgesetzt, dass die Kraftkonstanten unverändert bleiben. Diese Einteilung in ν-, δ-, γ-Schwingungen, von denen ein Teil wesentlich von der $C\cdot C$-, der andere von der $C\cdot H$-Bindung abhängt, ist zugleich mit den Auswahlregeln für die Symmetrie D_{6h} in Tabelle 2 eingetragen.

In den anschliessenden 4 Spalten sind die erwarteten und die beobachteten Werte einander gegenübergestellt; die ultraroten Absorptionsstellen (BARNES-BRATTAIN, loc. cit.) sind in Klammern gesetzt, die anderen beobachteten Frequenzen sind dem RAMAN-Spektrum (für C_6D_6: ANGUS und Mitarbeiter, loc. cit.) entnommen. Für die Berechnung der verbotenen und inaktiven Frequenzen ω_4, ω_5, ω_{16}, ω_{17}, die die Kenntnis der $C-C$-Deformationskonstante G erfordern würde, fehlen die experimentellen Grundlagen.

Was die Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter Frequenzhöhe anbelangt, so ist sie in jenen Fällen, die zur Ermittlung der Kraftkonstanten dienten, natürlich vollkommen (ω_1, ω_2, ω_6, ω_8, ω_9, ω_{10}); dass aber auch die drei optisch aktiven Frequenzen ω_{18}, ω_{19}, ω_{20} nahezu richtig vorausberechnet werden können, ist ebenso beweiskräftig wie der Umstand, dass die Systeme C_6H_6 und C_6D_6 durch fast die gleichen Kraftkonstanten (Tabelle 1) beschreibbar sind. Zu ω_{19} von C_6D_6 ist allerdings zu bemerken, dass das Absorptionsspektrum in diesem Gebiet drei nahezu gleichstarke Eigenfrequenzen bei 1608, 1439, 1321 aufweist; BARNES-BRATTAIN betrachten die letztzitierte als zur Grundschwingung gehörig. — Erhebliche Unstimmigkeiten sind nur bei ω_7 und ω_{11} festzustellen; wohl weist das RAMAN-Spektrum von C_6H_6 eine Linie bei 3185 auf, die jedoch als polarisiert angegeben wird und für ω_7 nicht in Frage kommt. Ebenso zeigt das Ultrarotspektrum von C_6H_6 eine kräftigere Absorptionsstelle bei 806, die für ω_{11} herangezogen werden könnte; jedoch bleibt dann die optisch aktive Frequenz 669 ungeklärt. Die RAMAN-Linien 2947 und 3185 können nicht als Grundfrequenzen gedeutet werden und sind offenbar Ober- oder Kombinationsschwingungen.

Eine weitere Schwierigkeit scheint mir darin zu liegen, dass ω_8 ein Doublett ist. WILSON[1]) erklärt dies für C_6H_6 durch Resonanzaufspaltung, indem $\omega_1+\omega_6$ nahezu gleich ω_8 ist, und führt als Stütze für diese Ansicht an, dass eine solche Aufspaltung bei den Spektren der Derivate nicht beobachtet wird. Dies trifft jedoch nicht zu, da wir recht häufig auch bei substituierten Benzolen, z. B. in fast allen methylierten Benzolen $C_{6-x}(CH_3)_x$, solche Aufspaltungen gefunden haben, ohne dass die Möglichkeit zu obiger Deutung vorliegt. Für den Fall C_6D_6 sind die experimentellen Aussagen noch widerspruchsvoll. KLIT-LANGSETH sowohl als ANGUS finden deutliche Aufspaltung, während WOOD ausdrücklich erwähnt, dass sie fehlt; hier wäre auch in der Tat die Beziehung $\omega_1+\omega_6 \sim \omega_8$ nicht mehr erfüllt. — Ob es sich nicht eher um eine Abweichung von der völligen Symmetrie handelt, die eine Aufhebung der Entartung von ω_8 und vielleicht auch ω_7 und dadurch eine Aufspaltung bewirkt? Wir wissen erstens aus den Messungen von GRASSMANN-WEILER, dass die Auswahlregel für flüssiges Benzol nicht exakt gelten und die meisten der im RAMAN-

[1]) WILSON, E. B., Physic. Rev. **46** (1934) 146.

Effekt verbotenen Linien durch hinreichend lange Exposition herausgequält werden können; zweitens geben CABANNES-ROUSSET an, Abweichungen von der erwarteten vollständigen Depolarisation bei ω_8 zu finden; drittens macht sich ω_8 (und auch andere optisch inaktiven Frequenzen) auch in Absorption schwach bemerkbar, obwohl die Schwingung optisch inaktiv sein sollte. Alles dies weist darauf hin, dass die Symmetrie des Moleküls im flüssigen Zustand keine vollkommene ist.

Schliesslich möge darauf verwiesen werden, dass die mehr oder weniger gute numerische Übereinstimmung zwischen berechnetem und beobachtetem Spektrum solange kein Beweis für die Symmetrie D_{6h} des Benzols ist, als nicht zugleich die Auswahlregeln erfüllt werden. Denn BOSCHE-MANNEBACK haben gezeigt, dass es sich mindestens für den C_6-Ring numerisch nahezu gleichartig auswirkt, ob man, wie in D_{3h}, alternierende Doppel- und Einfachbindung (F'' und F') annimmt, oder, wie in D_{6h}, „ausgeglichene" $1^1/_2$fache Bindung $[F = {}^1/_2 (F'' + F')]$. Dies wird sich auch für C_6H_6 nicht viel anders verhalten. Erst wenn die aus der Symmetrie der Schwingungsformen folgenden Auswahlregeln, die für D_{3h} und D_{6h} recht verschieden sind, im Experiment verifiziert werden, kann eine Entscheidung getroffen werden; sie fällt hier eindeutig zugunsten von D_{6h} aus.

5. Das Schwingungsspektrum des Pyridins.

Man kann bei der Diskussion des Benzols nicht gut an der Besprechung des so ausserordentlich ähnlich gebauten Pyridinringes, bei welchem eine CH-Gruppe des ersteren durch das Stickstoffatom ersetzt ist, vorbeigehen. Die experimentellen Unterlagen sind in Tabelle 3 zusammengestellt, die das RAMAN-Spektrum nach eigenen noch unveröffentlichten Messungen, dessen Polarisationsverhältnisse nach freundlichst zur Verfügung gestellten Beobachtungen im hiesigen Laboratorium von A. W. REITZ, und das ultrarote Absorptionsspektrum (COBLENTZ), enthält.

Die grosse Ähnlichkeit in den Hauptlinien des RAMAN-Spektrums von Benzol und Pyridin ist schon mehrfach bemerkt worden. Sie wird wohl darauf zurückzuführen sein, dass die Einführung des N-Atoms an Stelle einer CH-Gruppe in den Ring zwar das Verschwinden von je einer $\nu(CH)$-, $\delta(CH)$-, $\gamma(CH)$-Schwingung bewirkt, dass aber an den Kraftverhältnissen im Molekül (z. B. an der „Ringspannung") nichts Wesentliches geändert wird. Es werden in grober

Tabelle 3. Das Schwingungsspektrum des Pyridins.

Nr.	R.E.	U. r.	Nr.	R.E.	U. r.	Nr.	R.E.	U. r.
1	401 (3)	?	11	990 (15) *pp*	992 (5)	21	—	1725 (½)
2	604 (4) *d*	?	12	1028 (12) *pp*	1030 (3)	22	—	1924 (2)
3	652 (6) *d*	?	13	1060 (0)	1070 (1)	23	2952 (1)	—
4	—	752 (5)	14	1144 (2) *p*	1140 (3)	24	3053 (10 b)	—
5	—	806 (½)	15	1207 (7) *p*	1210 (3)	25	—	3075 (5)
6	—	840 (1)	16	—	1290 (1)	26	3145 (2)	
7	—	854 (½)	17	1379 (1?)	1370 (1)	27	—	3390 (1)
8	880 (3) *p*	886 (1)	18	—	1440 (7)	28	—	5880 (1)
9	935 (0?)	922 (½)	19	1479 (2) *d*	1482 (7)			
10	—	950 (1)	20	1575 (6 b) *d*	1600 (5)			

Annäherung dieselben Kraftkonstanten wie in Tabelle 1 sein, die in ein fast gleich gebautes Formelsystem einzusetzen sind und daher zu nahe gleichen Frequenzwerten wie in Benzol führen, gleichgültig, ob der Pyridinring ausgeglichene Doppelbindung hat oder nicht. Wohl aber bedingt letzteres wieder einen wesentlichen Unterschied in den Auswahlregeln. Hat der Ring abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen (KEKULÉ-Formel), dann kann das System nur die Molekülebene als Symmetrieelement haben und depolarisierte Frequenzen dürften nur in jenem Frequenzgebiet auftreten, das den langsamen antisymmetrischen γ-Schwingungen zukommt. Hat aber der Ring ausgeglichene Bindungen, dann besitzt das System die Symmetrie C_{2v} und es sind 10 polarisierte aktive, 14 depolarisierte aktive (darunter 5 γ-Schwingungen) und 3 depolarisierte inaktive (γ-) Schwingungsformen zu erwarten.

Der experimentelle Befund spricht für die ausgeglichene Strukturformel: Zum wesentlichen Unterschied gegen die Verhältnisse beim Benzol sind — mindestens in dem der Ultrorotmessung zugänglichen Gebiet ober 700 cm^{-1} — fast sämtliche RAMAN-Linien, auch die intensiven und stark polarisierten (*pp*) nun optisch aktiv; ob die einzige ernstere Ausnahme (Nr. 24 und 25) reell ist, müssten genauere Messungen zeigen. — Depolarisierte Frequenzen sind in weit grösserer Zahl und auch im hohen Frequenzgebiet vorhanden, so dass die ersterwähnte Möglichkeit für die Struktur nicht in Frage kommt. Die polarisierten Frequenzen 604, 990, 1028, 1207, 3053 dürften den Schwingungsformen ω_{6b}, ω_1, ω_{18a}, ω_{9b}, ω_2 zuzuordnen sein, 1575 zu ω_{8a}.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.